10N2

4935

GELU BOURCEANU, IOAN GROSU, CAMELIA BELDIE

Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru

640867
B.C.U. IASI

EDITURA TEHNICĂ
București, 1989

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lucrarea „Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru" prezintă condițiile termodinamice ale apariției fenomenului de autoorganizare și evoluția temporală a sistemelor chimice sau biochimice prin intermediul cineticii neliniare. Se conchide că apariția ordinii este posibilă numai în sisteme care se găsesc departe de echilibru, cînd între forțele și fluxurile termodinamice există relații neliniare și, în plus, ecuațiile matematice sînt neliniare.

Se dau exemple de sisteme chimice cu autoorganizare realizate experimental în numeroase laboratoare din lume. De asemenea, se analizează evoluția sistemelor cu autoorganizare de la cele mai simple la cele mai complexe, cu aplicații și în sociologie.

Cartea se adresează matematicienilor, fizicienilor, chimiștilor, biologilor, sociologilor, inginerilor etc. dar cu precădere tinerilor absolvenți care ar dori să lucreze în acest domeniu.

I 16.552
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T II 4935

I. 262319
BIBLIOTECA
Institutului Politehnic — Iași
T. B76990

Control științific: ADELINA GEORGESCU
Redactor: Ing. ELENA ELVIRA SBURLEA
Tehnoredactor: MARIA TRĂSNEA
Coperta: Arh. M. ZIELINSKI

Bun de tipar: 25.02.1989 Coli de tipar 10
C. Z. 001.5.005
ISBN 973—31—0055—2

c. 920 I. P. Informația
str. Brezoianu ur. 23—25
București

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANUL ECA
Chimie

INTRODUCERE

Evoluția și autoorganizarea sistemelor, de la cele mai simple la cele mai complexe, constituie unul dintre cele mai fascinante domenii de cercetare, care preocupă, în egală măsură, matematicienii, fizicienii, chimiștii, biologii, sociologii, inginerii etc.

Apariția structurilor disipative (structuri ordonate) și evoluția temporală a acestora nu mai constituie o enigmă astăzi, datorită dezvoltării termodinamicii neliniare a proceselor ireversibile de către Prigogine, Glansdorff, Bălescu, Nicolis (Bruxelles) pe de o parte și de către Groot, Mazur, Ross (S.U.A.) pe de altă parte. În prezent se cunoaște că există diferențe esențiale, din punct de vedere termodinamic, între comportamentul evoluției sistemelor atunci cînd se găsesc în vecinătatea echilibrului termodinamic și cînd sînt departe de echilibru.

Posibilitatea de evoluție a unui sistem este strîns legată de noțiuni ca : *sistem izolat*, *sistem închis* sau *sistem deschis* și de *ireversibilitate a* transformărilor din interiorul acestor sisteme.

Prin *sistem izolat* se înțelege un sistem care nu realizează schimb de energie și substanță cu mediul exterior.

Sistemul închis realizează numai schimb de energie cu mediul exterior.

Sistemul deschis schimbă atît energie cît și substanță cu mediul exterior.

Pentru prima dată, noțiunea de reversibilitate apare în fenomenele mecanice. Neglijînd frecarea, Newton, Lagrange, Hamilton și Jacobi se limitează la studiul mișcărilor care se efectuează sub acțiunea forțelor conservative. În acest caz, fenomenele mecanice sînt reversibile. Sensul de scurgere a timpului nu are nici o preferință. Dimpotrivă, în cazul sistemelor chimice sau biochimice, fenomenele sînt ireversibile. *Ireversibilitatea fenomenelor chimice implică evoluția materiei spre structuri din ce în ce mai complexe.*

Întotdeauna un sistem izolat în care au loc procese ireversibile evoluează către starea de echilibru caracterizată prin entropie maximă. După cum vom vedea, echilibrul termodinamic este stabil la fluctuații sau la perturbații

externe. Evoluția unui sistem izolat, pornind de la starea de echilibru, este imposibilă. Orice fluctuație care apare în interiorul unui sistem izolat regresează. În astfel de sisteme, nimic nu se mai poate întîmpla cu consecințe asupra comportării ulterioare a sistemului.

Dacă sistemul termodinamic este supus unor gradienți sau constrîngeri din partea mediului, atunci sistemul se îndepărtează de starea de echilibru. Cînd aceste constrîngeri nu sînt prea mari, întotdeauna sistemul va evolua către o stare staționară de neechilibru. Și în acest caz, ca și în cazul echilibrului termodinamic, starea staționară rămîne stabilă la fluctuații sau perturbații. Rezultă că, în vecinătatea echilibrului, în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile, cînd constrîngerile din partea mediului sînt slabe, sistemul se *adaptează* constrîngerilor.

Dacă forțele termodinamice impuse de mediul exterior depășesc o anumită valoare critică, ne situăm în domeniul neliniar al termodinamicii proceselor ireversibile. Chiar în aceste condiții, dacă evoluția temporală este descrisă cu ajutorul unor ecuații cinetice liniare, sistemul nu se poate autoorganiza. Dimpotrivă, dacă evoluția temporală este descrisă cu ajutorul unor ecuații cinetice neliniare, starea staționară devine instabilă la fluctuații. În funcție de structura internă a sistemului, acesta poate evolua către o structură ordonată temporal sau spațial. Astfel de sisteme care evoluează către structuri ordonate se numesc sisteme cu autoorganizare. Aceste sisteme sînt caracterizate de oscilații temporale, tip ciclu limită, ale unor parametri de răspuns sau observabile. Pentru sistemele capabile de a se autoorganiza, ciclul limită reprezintă unul dintre *atractorii* către care evoluează aceste sisteme, după cum starea de echilibru constituie un atractor pentru sistemele izolate sau starea staționară pentru sistemele care se află în vecinătatea echilibrului termodinamic. Să observăm că, departe de echilibrul termodinamic, în domeniul neliniar, în prezența fluctuațiilor, unele sisteme (a căror structură internă o permite) sînt obligate să se *restructureze* ca răspuns la constrîngerile mari ce le sînt impuse de mediul exterior. Deci, ordinea temporală sau spațială apare departe de echilibrul termodinamic.

Analiza termodinamică a stabilității echilibrului, a stării staționare din domeniul liniar și din domeniul neliniar constituie obiectul primei părți a acestei lucrări. Aici, noi am expus succint aspectele calitative pentru a familiariza cititorul cu noțiunile fundamentale cu care operează termodinamica proceselor ireversibile.

În partea a doua a lucrării se studiază stabilitatea soluțiilor stării staționare a sistemelor de ecuații diferențiale neliniare prin metoda modurilor normale. Aceasta s-a făcut minuțios, cu intenția de a oferi calea de urmat pentru tinerii cercetători care doresc să abordeze studiul sistemelor cu autoorganizare. În acest scop se face o analiză a Brusselatorului (v. cap. 7.) atît din punct de vedere termodinamic cît și cinetic.

Ordinea temporală sau spațială în sistemele chimice, inițial, constituia subiectul unor controverse printre chimiști. Interesul acestora pentru studiul reacțiilor chimice oscilante a crescut după ce școala de la Bruxelles a dovedit că existența structurilor ordonate este compatibilă cu principiul al doilea al termodinamicii.

Pînă în 1975, reacțiile chimice oscilante se realizau în sisteme închise. Începînd din 1975, școala de la Bordeaux, condusă de profesorul Pacault, realizează reacții oscilante în sisteme deschise: reactoare alimentate continuu cu reactanți. Se înțelege că astfel de sisteme prezintă oscilații periodice atît timp cît sistemul este alimentat. Folosind această tehnică și diagrama Boissonade-De Kepper, în perioada 1980—1987, s-au descoperit peste 100 de reacții chimice oscilante reale. Acestea sînt studiate în partea a treia a lucrării de față (cap. 8).

O problemă care rămîne deschisă este caracterizarea din punctul de vedere termodinamic a sistemelor cu autoorganizare. Ce funcție termodinamică ar putea arăta, care este cel mai evoluat sistem dintre mai multe sisteme cu autoorganizare? La această întrebare au încercat să răspundă autorii acestei cărți într-o lucrare prezentată la „Cea de-a 42-a întîlnire internațională de Chimie fizică", Paris, 7—11 septembrie 1987. Problema fiind dificilă este explicabil de ce, la conferința citată, lucrările prezentate au abordat evoluția sistemelor doar din punct de vedere dinamic. Acest lucru l-a determinat pe profesorul Pacault, în cuvîntul de încheiere, să facă observația: „Să sperăm că dinamica nu a uitat termodinamica".

Atît cît a fost posibil în acest spațiu restrîns, lucrarea de față ține seamă de, aproximativ, toată literatura teoretică fundamentală apărută pînă în prezent. Noi am căutat să redăm mai întîi aspectele calitative și apoi tratarea cantitativă a fenomenelor studiate în scopul de a face materialul prezentat cît mai accesibil. Totuși, natura domeniului abordat impune o tratare matematică riguroasă, care nu poate fi evitată fără a dăuna aspectelor subtile ale problemelor.

În încheiere, autorii își exprimă profunda recunoștință profesorilor I. Prigogine, P. Glansdorff și G. Nicolis de la Universitatea Bruxelles pentru cele două monografii fundamentale scrise în acest domeniu și care au fost puse la dispoziția noastră de către profesorul I. Prigogine. Aceste monografii au fost parcurse în cadrul seminariilor ținute de grupul nostru de la Iași. De asemenea, autorii sînt profund recunoscători profesorului J. Ross de la Universitatea Stanford pentru discuțiile fructuoase avute cu unul dintre autori și pentru lucrările proprii pe care ni le-a trimis, unele dintre ele fiind în preprint.

Autorii sînt recunoscători colegilor cu care au început să studieze acest domeniu atît de fascinant : Gh. Maftei, G. Moroșanu, S. Chiriță, V. Felea, Șt. Ungureanu.

Mulțumim, de asemenea, Editurii Tehnice care a avut ideea remarcabilă de a deschide seria de lucrări în acest domeniu, prima lucrare fiind „Sinergetica, o nouă sinteză a științei“ scrisă de Adelina Georgescu și a doua „Sinergetica, o metaștiință“, de I. Purica, în *ENERG*, 2, 1987.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. REVERSIBILITATE ȘI IREVERSIBILITATE

1.1. FENOMENE MECANICE

Printre cele mai importante noțiuni ale mecanicii, menționăm masa și forța de frecare. Într-un anumit sens ele au fost recunoscute de însuși Aristotel.

Mecanica n-a putut să se dezvolte decît mult mai tîrziu, cînd Galilei a avut ideea genială de a face abstracție de frecare. Cu toate că Newton s-a ocupat pe larg de frecare, totuși a considerat că mișcarea fără frecare este o mișcare naturală, frecarea fiind privită ca o cauză a distrugerii mișcării. Astfel Lagrange, Hamilton și Jacobi, neglijînd frecarea, s-au limitat la studiul mișcărilor care se efectuează sub acțiunea forțelor conservative (forțe ce derivă dintr-un potențial). Această mecanică nu consideră decît mișcările reversibile, pentru care sensul de scurgere a timpului este indiferent. Într-o astfel de mișcare dacă, la un moment dat, inversăm sensul vitezei, mișcarea va avea loc ca și cum sensul de scurgere a timpului a fost inversat. Mecanica se îmbogățește cu principiul minimei acțiuni a lui Maupertuis (generalizat de Hamilton). Conform acestui principiu, un corp va efectua o mișcare conservativă între două puncte urmînd acea traiectorie care corespunde timpului minim de parcurs. Acest principiu nu precizează sensul de scurgere a parametrului timp; atît momentul inițial cît și cel final putînd fi inversate, fenomenul de deplasare pe traiectorie este descris în același mod și cu același succes în cele două sensuri.

Mecanica lui Lagrange, Hamilton, Jacobi și Laplace a fost aplicată cu succes în mecanica cerească.

Aceste succese i-au conferit mecanicii o putere absolută și mai ales pretenția de a explica toate fenomenele naturale.

La mijlocul secolului al XIX-lea, mecanica sistemelor conservative (mecanica hamiltoniană) este deja consti-

tuită ca știință, la dezvoltarea sa contribuind cei mai mari matematicieni.

Pe de altă parte, descrierea fenomenelor reale, în care trebuie să fie luată în considerație și frecarea, a fenomenelor ireversibile, era lăsată în seama inginerilor angrenați în realizarea mașinilor. Motivul pentru care mecanica sistemelor neconservative a fost neglijată a constat în faptul că nu se dispunea de un instrument matematic adecvat pentru studiul acestui tip de sisteme. Marea autoritate a mecanicii sistemelor conservative începea să fie subminată.

Evoluția unui sistem neconservativ se deosebește calitativ și cantitativ de cea a unui sistem mecanic conservativ prin aceea că nu mai întîlnim proprietatea de reversibilitate.

Pe de altă parte, în anul 1811, Fourier a enunțat legea propagării căldurii între două corpuri cu temperaturi diferite : fluxul de căldură este proporțional cu gradientul de temperatură dintre aceste corpuri. Legea lui Fourier reprezenta o lege constitutivă a termodinamicii, la fel de îndreptățită ca și legile mecanicii, dar care nu putea fi formulată cu ajutorul conceptelor mecanicii : forțe, accelerații, traiectorii. Mai mult decît atît, această lege presupunea un sens de desfășurare ; propagarea căldurii se făcea în sensul reducerii gradientului și nu invers. Astfel, alături de noțiunea fundamentală de traiectorie, proprie dinamicii, a apărut o altă noțiune, și anume cea de proces.

Termodinamica ca teorie generală a schimbului de căldură și a transformării reciproce a căldurii în lucru mecanic este fondată pe două principii. Primul principiu este principiul echivalenței căldurii și a lucrului mecanic, care se enunță ca o lege de conservare a energiei totale a unui sistem fizic izolat (prin energia totală înțelegîndu-se suma între energia mecanică și energia de tip caloric). Acest principiu se înscrie perfect ideilor de reversibilitate a sistemelor conservative.

Principiul al doilea al termodinamicii, după cum vom dovedi, proclamă ireversibilitatea fenomenelor : trecerea căldurii de la un corp cald la altul rece se face spontan, dar fenomenul invers s-ar realiza numai cu consum de energie.

Analizînd comportarea sistemelor cu un număr mare de particule, partizanii ipotezei atomice asupra structurii

materiei au individualizat două categorii de mișcări: mișcările macroscopice ale sistemelor modelate continuu (privite ca un tot) și mișcările individuale, de agitație termică. Primul tip de mișcare poate fi considerat lent, iar al doilea rapid, dezordonat și perpetuu. Celui de-al doilea tip de mișcare i s-a atașat noțiunea de căldură. În acest fel, primul principiu al termodinamicii se confundă cu legea conservării energiei mecanice totale, cea a mișcărilor lente și cea a mișcărilor rapide.

Transformarea reciprocă a mișcării mecanice macroscopice în mișcare mecanică microscopică este permisă de primul principiu. Principiul al doilea exprimă faptul că transformarea mișcării mecanice macroscopice în mișcare microscopică, de agitație, este posibilă, dar transformarea inversă nu este posibilă în mod spontan, natural. Astfel energia cinetică a unui corp (privit ca o mulțime de atomi) poate fi transformată, prin intermediul frecării, în mișcare de agitație termică, dar niciodată nu s-ar putea pune în mișcare un corp pe seama agitației termice, a micșorării temperaturii. Astfel, principiul al doilea al termodinamicii exprimă tendința spontană de transformare a energiei cinetice macroscopice în energie termică, energie a mișcării dezordonate a moleculelor. Deci, principiul al doilea exprimă tendința de degradare a energiei.

A apărut în mod firesc necesitatea construirii unui model care să permită o descriere cantitativă a evoluției sistemelor formate dintr-un număr mare de particule. Desigur, primul instrument la care se putea apela pentru descrierea dinamicii particulelor era mecanica lui Hamilton. Reamintim că această mecanică este construită pentru sisteme conservative.

Forțele de frecare nu sînt forțe conservative. În sisteme unde acționează forțe neconservative, energia mecanică (în general orice energie ordonată) nu se conservă. Pentru sistemele conservative se poate defini o energie potențială $J(q_1, \ldots q_n)$, unde $q_1, \ldots, q_n$ sînt coordonatele generalizate ale sistemului.

Cu ajutorul energiei potențiale $U(q_1, \ldots, q_n)$ și a energiei cinetice $T(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)$ se poate defini hamiltonianul sistemului:

$$\mathcal{H} = T + U \tag{1.1}$$

și funcția Lagrange :

$$\mathfrak{L} = T - U \tag{1.2}$$

Cu schimbarea de variabilă $p_i = \dfrac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_i}$, atunci $\mathfrak{H}$ este funcție doar de q_i și p_i în loc de q_i și $\dot{q}_i$. În acest caz, ecuațiile de mișcare ale sistemului, ecuațiile lui Hamilton, au forma :

$$\dot{q}_i = \partial \mathfrak{H} / \partial p_i \tag{1.3}$$

$$\dot{p} = -(\partial \mathfrak{H} / \partial q_i)$$

Aceste ecuații au forma canonică a unui sistem de ecuații diferențiale de ordinul I. În general, un sistem de ecuații diferențiale are forma * :

$$\dot{x} = V(x) \tag{1.4}$$

unde : $\dot{x}$ este un vector coloană care are tot atîtea elemente cîte funcții necunoscute are sistemul ; $V(x)$ este, de asemenea, un vector coloană ale cărui elemente depind de variabilele liniar independente $x_1, \ldots, x_n$.

Dacă membrul drept al sistemului (1.4) nu conține timpul în mod explicit, sistemul este autonom, în caz contrar, se numește neautonom.

Sistemele pe care le vom studia sînt sisteme autonome. Pentru sistemele mecanice unde intervin forțe de frecare nu se poate defini o funcție hamiltoniană și, prin urmare, sistemul de ecuații diferențiale care descrie evoluția sistemului este de tipul (1.4) și nu de tipul (1.3).

Vom deosebi sistemele între ele în funcție de mărimea

$$\tau = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial V_i}{\partial x_i} \tag{1.5}$$

Pentru spațiul tridimensional, τ are semnificația divergenței unui vector. Să considerăm un punct material supus acțiunii unei forțe de frecare (proporțională cu viteza), unei forțe de deformare neliniară și unei forțe

* Pentru ușurința scrierii se notează derivatele în raport cu timpul cu un punct sau cu mai multe puncte puse deasupra literei corespunzătoare (în funcție de ordinul derivatei).

externe periodice. Ecuația diferențială ce descrie mișcarea acestui punct material este :

$$m\ddot{x} + r\dot{x} + kx + k'x^3 = \mathcal{F} \sin \omega t \tag{1.6}$$

Această ecuație se poate transforma într-un sistem autonom folosind următoarele notații : $x_1 = x$; $x_2 = \dot{x}$; $x_3 = \omega t$. Deci :

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -(r/m)x_2 - (k/m)x_1 - (k'/m)x_1^3 - (\mathcal{F}/m) \sin x_3 \\ \dot{x}_3 = \omega \end{cases} \tag{1.7}$$

Sistemul (1.7) este autonom pentru că nu conține timpul în mod explicit și este neliniar datorită termenilor $(k'/m)x_1^3$ și $\sin x_3$.

Să calculăm mărimea τ din ecuația (1.5) pentru sistemul (1.3) :

$$\tau = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\right) + \sum_{i}^{n} \frac{\partial}{\partial p_i}\left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\right) = 0 \tag{1.8}$$

iar pentru sistemul (1.7),

$$\tau = -(r/m) < 0 \tag{1.9}$$

Vom spune că sistemul (1.3) pentru care $\tau = 0$ este un sistem conservativ (hamiltonian), iar sistemul (1.7) pentru care $\tau < 0$ este un sistem disipativ. Se poate arăta că mărimea τ măsoară viteza de variație a volumului în spațiul fazelor [1]. Acest tip de spațiu este des folosit în studiul sistemelor hamiltoniene unde variabilele sînt coordonatele generalizate q_i și impulsurile generalizate p_i. Pentru un sistem mai simplu se folosește chiar coordonata x și viteza $\dot{x}$. Pentru sistemele generale (1.4), acest spațiu este spațiul variabilelor $x_1 \ldots, x_n$.

Aceste variabile pot fi și diferite mărimi electrice (tensiuni, curenți), concentrații ale unor specii chimice intermediare (în cazul reacțiilor chimice oscilante) sau populații (în cazul sistemelor ecologice) etc.

Pentru un sistem hamiltonian, volumul din spațiul fazelor rămîne constant, deoarece $\tau = 0$ (v.1.8). Aceasta

este teorema lui Liouville [2,3]. Dimpotrivă, pentru un sistem disipativ, volumul din spațiul fazelor își micșorează mereu valoarea [1].

În continuare, să analizăm, în spațiul fazelor, mișcarea unui pendul gravitațional, fără frecare. Ecuațiile de mișcare sînt :

$$ml\,\ddot{\theta} + mg \sin\theta = 0 \qquad (1.10)$$

unde : m, l, g și θ sînt masa, lungimea pendulului, accelerația gravitațională și, respectiv, unghiul de deviație față de verticală. Cu notațiile $x_1 = \theta$ și $x_2 = \dot{\theta}$ transformăm (1.10) într-un sistem autonom :

$$\dot{x}_1 = x_2$$

$$\dot{x}_2 = -\omega_0^2 \sin x_1 \qquad (1.11)$$

unde $\omega_0^2 = g/l$. Acest sistem este un sistem conservativ. Forța ce acționează în cadrul acestui sistem este componenta tangențială a greutății. Se poate verifica ușor cu ecuația (1.5) că $\tau = 0$. Vom determina unele traiectorii din spațiul fazelor, corespunzătoare diferitelor condiții inițiale. Acest sistem are funcția lui Lagrange :

$$\mathfrak{L} = m\left(\frac{l\dot{\theta}}{2}\right)^2 - mgl\,(1 - \cos\theta)$$

și pentru impulsul generalizat p_θ avem :

$$p_\theta = \partial\mathfrak{L}/\partial\dot{\theta} = ml\dot{\theta}; \quad \dot{\theta} = p_\theta/ml$$

Funcția lui Hamilton va fi :

$$\mathcal{H}(\theta, p_\theta) = (p_\theta^2/2m) + mgl\,(1 - \cos\theta) \qquad (1.12)$$

și ea este constantă pe fiecare traectorie. De aceea, punctele unei traectorii din spațiul fazelor se vor găsi pe curba $\mathcal{H}(\theta, p_\theta) = E$, unde constanta E este energia totală (cinetică și potențială) la momentul inițial. Se constată că această curbă este închisă pentru $E < 2\,mgl$.

Pentru un pendul cu $m = 1$ kg, $l = 1$ m, $g = 10$ m/s^2, în funcție de condițiile inițiale, vom obține traiectoriile

din figura 1.1. Cifrele de pe curbe corespund numărului setului de date inițiale :

$$(1)\begin{cases}\dot\theta(0)=\sqrt{20}\\ \theta(0)=0\\ E=10\end{cases}\qquad (2)\begin{cases}\dot\theta(0)=\sqrt{40}\\ \theta(0)=0\\ E=20\end{cases}\qquad (3)\begin{cases}\dot\theta(0)=\sqrt{60}\\ \theta(0)=0\\ E=30\end{cases}$$

$$(4)\begin{cases}\dot\theta(0)=\sqrt{80}\\ \theta(0)=0\\ E=40\end{cases}$$

unde $\dot\theta$ este măsurat în radiani/s, iar E în J. Condiția inițială este dată doar prin $\dot\theta$ și θ, dar s-a calculat și energia totală corespunzătoare care se conservă pe traiectorie. În acest caz, relația între $\dot\theta$ și p_θ este simplă și, din acest motiv, s-a făcut reprezentarea în coordonate $(\dot\theta, \theta)$ [fig. 1.1].

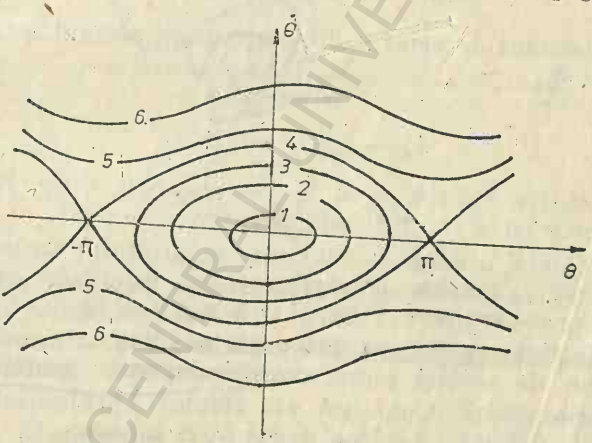


Fig. 1.1.

Fiecare condiție inițială corespunde unei energii și deci unei traiectorii care depinde de energia totală. Astfel, pendulul trece după o perioadă prin aceeași stare, definită prin θ și $\dot\theta$. Mișcarea pe aceste traiectorii are un caracter periodic, repetabil. Precizînd la un moment dat θ și $\dot\theta$ nu avem nici un fel de informații relativ la momentul începerii mișcării sau la cît va dura mișcarea. Dacă oprim

brusc pendulul într-o anumită poziție și îi imprimăm o viteză egală în mărime dar de sens contrar cu cea anterioară, pendulul se va mișca exact pe aceeași traiectorie dar în sens contrar.

Prin urmare, parametrul timp ne dă informații doar cu privire la poziția relativă a două puncte de pe o orbită închisă care este parcursă în mod periodic. Mișcarea acestui pendul va continua în mod nedefinit, la fel ca și mișcarea aștrilor în mecanica lui Laplace. Viitorul și trecutul pentru acest sistem are același rol, adică nici unul [4].

Cu totul altfel stau lucrurile în sistemele disipative. Să reluăm mișcarea unui pendul, dar, de data aceasta, cu frecare. Ecuația de mișcare va conține și termenul $lr\dot{\theta}$ care este momentul forței de frecare :

$$ml^2\ddot{\theta} + lr\,\dot{\theta} + lmg \sin\theta = 0 \qquad (1.13)$$

Sistemul de ecuații diferențiale de ordinul întîi atașat va fi :

$$\dot{x}_1 = x_2$$

$$\dot{x}_2 = \gamma x_2 - \omega^2 \sin x_1 \qquad (1.14)$$

cu notațiile $x_1 = \theta$, $x_2 = \dot{\theta}$, $\gamma = r/ml$, $\omega_0^2 = l/g$. Se verifică ușor că τ (v. 1.5) este negativ, $\tau = -\gamma$.

În mod analog ca mai sus, să urmărim traiectoriile în spațiul fazelor corespunzătoare diferitelor condiții inițiale, pentru $m = 1$ kg, $l = 1$ m, $g = 10$ m/s^2, $r \neq 0$.

Din figura 1.2 se constată că diferitele orbite se apropie de același punct care corespunde tocmai stării staționare ($\dot{\theta} = 0$, $\theta = 0$).

Acest punct este un *atractor*. O proprietate a sistemelor disipative este aceea că diferitele orbite (traiectorii) din spațiul fazelor sînt atrase către o regiune a spațiului fazelor avînd dimensiunea mai mică decît a acestuia. Să remarcăm că aceasta este și semnificația faptului că, pentru sisteme disipative, un volum din spațiul fazelor se micșorează în timpul evoluției sale. Alte sisteme disipative tind către o comportare periodică, care în spațiul fazelor corespunde unei curbe închise ce poartă numele de *ciclu limită* (fig. 1.3).

Fig. 1.2.

Fig. 1.3.

Un exemplu este ceasul cu pendul care-și compensează pierderile, datorită frecării, prin acțiunea unui resort sau a unei contragreutăți. Un alt exemplu familiar este inima viețuitoarelor.

Importanța soluției de tip ciclu limită constă în aceea că sistemul care are o astfel de soluție evoluează către aceeași traiectorie din spațiul fazelor indiferent de condițiile inițiale. Se spune că sistemul uită condițiile inițiale de la care pleacă. Același lucru se poate spune și despre cazul sistemelor disipative cu un singur atractor constînd dintr-un punct.

Aceasta ar fi o caracteristică a autoorganizării sistemelor disipative.

Din orice stare ar porni, sistemul va tinde spre aceeași comportare periodică, comportare care depinde de însăși

structura sistemului, de modul cum acesta interacționează cu mediul înconjurător. Cu alte cuvinte, proprietățile intrinseci ale sistemului determină în totalitate comportarea periodică a acestuia. Indiferent de mărimea perturbației ce ar apărea în sistem, acesta se va autoorganiza, după o evoluție tranzitorie, și va avea aceeași comportare periodică la fel cu cea anterioară fluctuației.

Așa cum vom dovedi în această lucrare, studiul sistemelor disipative prezintă un interes deosebit, deoarece modelează o multitudine de fenomene naturale, reale, din fizică, chimie, biologie, inginerie etc. Sistemele disipative modelează acele fenomene care presupun un dialog cu mediul înconjurător.

Un sistem poate avea mai mulți atractori. În acest caz, diferitele condiții inițiale pot determina evoluția sistemului către atractori diferiți.

Astfel, un resort real acționat de o forță externă periodică este descris de sistemul (1.7). Dacă considerăm ω drept parametru extern (constrîngere) și urmărim amplitudinea deformării $\mathcal{A}$ a resortului se constată că există un histerezis pe diagrama amplitudine-pulsație (fig. 1.4). Cu creșterea pulsației, amplitudinea ia valori de pe diagramă în ordinea : *1*, *2*, *3*, *4*, *5*. La scăderea pulsației, amplitudinea ia valori de pe diagramă în ordinea : *5*,*6*,*2*,*1*. Acest lucru se obține folosind un experiment simplu [5]. Pentru $\omega_1 < \omega < \omega_2$, în spațiul fazelor (X_1, X_2), sînt două cicluri limită (amplitudinile deformării fiind cele două valori de pe diagrama amplitudine-pulsație)

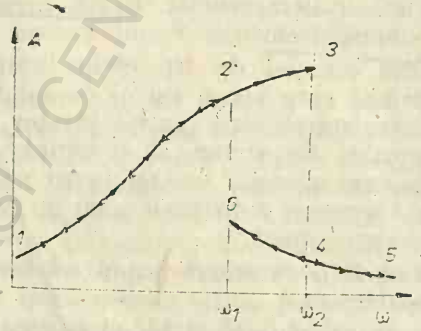


Fig. 1.4.

(fig. 1.5). Pentru condiții inițiale ce se află în interiorul curbei punctate, traiectoria va evolua către ciclul limită *1*, iar cele care au condițiile inițiale în exteriorul curbei punctate vor evolua către ciclul limită *2*. Se spune că domeniul din interiorul curbei punctate este *bazinul* ciclului limită *1*, iar restul este bazinul ciclului limită *2*.

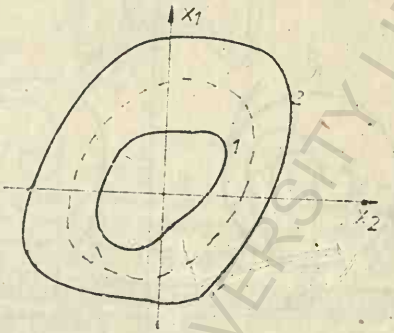


Fig. 1.5.

Într-adevăr, dacă se experimentează un astfel de resort pentru $\omega_1 < \omega < \omega_2$ și sîntem pe palierul *2—3* al diagramei din figura 1.4, suprimînd brusc forța excitatoare, corpul care oscilează se va opri. Dacă se reia experimentul exact cu aceeași pulsație se constată că nu se mai obține aceeași amplitudine ca la început, ci se va obține amplitudinea corespunzătoare palierului *4—6*. Obținerea oscilației pe unul sau pe altul dintre cele două cicluri depinde de condițiile inițiale, și anume de bazinul de atracție corespunzător din spațiul fazelor. Sistemul (1.7) depinde și de parametrul $f = F/m$ care măsoară forța externă. Peste o anumită valoare f_0, $(f > f_0)$, diagrama amplitudine-pulsație prezintă un histerezis [5], deci există două cicluri limită. Această valoare pentru care tabloul traiectoriilor din spațiul fazelor se schimbă în mod drastic, de la un ciclu limită la două cicluri limită, corespunde unei *bifurcații*.

Un exemplu simplu de bifurcație este obținut prin modificarea unui singur parametru. La o anumită valoare critică a parametrului de constrîngere, starea staționară

a sistemului devine instabilă și traiectoriile sînt atrase de un ciclu limită. Bifurcația este de tip Hopf (fig. 1.6, *a* și 1.6, *b*). În cazul *a*, sistemul evoluează către ciclul limită numai dacă perturbațiile depășesc un anumit prag. Vom reveni asupra bifurcațiilor la sisteme chimice disipative (v. paragraful 6.2).

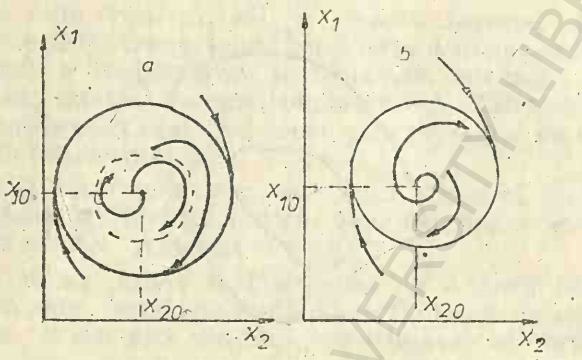


Fig. 1.6.

În sfîrșit, un alt tip de atractor care a fost pus în evidență în ultimii 25 de ani este *atractorul straniu*. Astfel, există sisteme disipative simple a căror comportare nu poate fi prevăzută nici pentru intervale mici de timp. Într-adevăr, două traiectorii care pleacă din două puncte inițiale foarte apropiate se depărtează exponențial în timp. Deși traiectoriile sînt bine determinate, totuși comportarea diferită a acestora în spațiul fazelor, chiar cînd pornesc din puncte inițiale apropiate, face să nu avem posibilitatea de a prezice comportarea sistemului în ansamblu. Traiectoriile unor astfel de sisteme rămîn într-un domeniu finit din spațiul fazelor, dar nu se închid niciodată. O astfel de comportare se numește *haotică*. De exemplu, un pendul cu frecare care este acționat de un resort spiral ce crează un moment de sens contrar cu momentul generat de forța de greutate și, în plus, mai este acționat din exterior de o forță periodică poate avea o comportare periodică sau una haotică în funcție de caracteristicile pendulului (fig. 1.7).

Găsirea atractorilor stranii a cauzat o schimbare în modul de a privi lucrurile, chiar o revoluționare a modu-

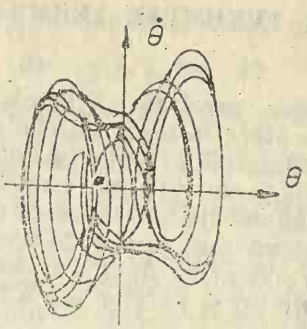


Fig. 1.7.

lui de gîndire din mecanică și din știință în general. Astfel, sisteme simple complet deterministe pot avea evoluții întîmplătoare. Această afirmație pare a fi un paradox, însă trebuie să observăm că o mică incertitudine în stabilirea condițiilor inițiale conduce la o mare deosebire între valorile mărimilor care evoluează, chiar imediat după start. Această dependență față de condițiile inițiale poate explica, de exemplu, de ce vremea are un caracter de imprevizibilitate, deși mișcarea maselor de aer este descrisă de legi clasice deterministe. Prin urmare comportarea haotică este o comportare naturală și recunoașterea acestui fapt contribuie la lărgirea orizontului fizicii [6].

Dacă, pentru sisteme cu trei grade de libertate, comportarea este atît de imprevizibilă, cu atît mai mult va crește gradul de imprevizibilitate în cazul sistemelor complexe, cum ar fi sistemul format din moleculele unui gaz închis într-o incintă [7].

În ultimul deceniu, studiul sistemelor dinamice neliniare s-a intensificat în mod deosebit, constituind obiectul teoriei sistemelor și al ecuațiilor diferențiale [8—10]. Amintim, cu titlul informativ, că în ultimii ani are loc, la jumătate de an, cîte un „workshop", sub numele de *Dynamics Days*, care reunește matematicieni, fizicieni, chimiști, biologi, sociologi, ingineri etc.

1.2. FENOMENE TERMICE

Sistemele fizice prezintă o tendință de evoluție spontană, de la o stare la alta, într-un sens bine definit și în mod reproductibil. Printre acestea, am amintit trecerea căldurii de la un corp mai cald la altul mai rece, sau de la un subdomeniu cu temperatură mai mare la altul cu temperatură mai mică; de asemenea, tendința energiei mecanice și electrice de a se transforma în căldură, tendința de amestecare a gazelor sau a două lichide miscibile etc.

Explicarea acestor fenomene a cerut construirea unei teorii care să ia în considerație comportarea sistemelor formate dintr-un număr mare de particule. Astfel a apărut teoria cinetică, care și-a adus contribuția la explicarea vitezei de amestecare a două gaze, a vitezei conducției termice etc., obținîndu-se rezultate comparabile cu cele experimentale. Teoria cinetică folosește conceptele mecanicii clasice, care sînt aplicabile la un număr mare de particule. Teoria cinetică a fost perfecționată de Maxwell și Boltzmann folosind metode statistice. Ecuația lui Boltzmann se deduce folosind modelul sferelor rigide. Ciocnirile se consideră perfect elastice și deci se realizează cu respectarea conservării impulsului și a energiei cinetice. În plus, Boltzmann face următoarele ipoteze :

— sistemul de sfere este suficient de rarefiat, astfel că ciocnirile sînt numai binare;

— vitezele moleculare, după ciocnire, sînt necorelate, adică, după ciocnire, istoria mișcării particulei este uitată; este reținută doar probabilitatea distribuției vitezelor. Aceasta este cunoscută sub numele de ipoteza haosuluui moleculelor (coordonatele și vitezele particulelor sînt complet necorelate).

Fără a prezenta deducerea ecuației lui Boltzmann, aceasta are forma [2, 3]:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \nabla_r f_1 + \frac{\vec{F}}{m} \nabla_v f_1 =$$

$$= \iiint P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 / \vec{v}_1', \vec{v}_2') \, (f_1' f_2' - f_1 f_2) \, d\vec{v}_2 \, d\vec{v}_1 \, d\vec{v}_2' \qquad (1.15)$$

unde, f este funcția de repartiție și se definește astfel :

$$dn = f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{r}\, d\vec{v} \tag{1.16}$$

și $P(v_1, v_2/v_1' v_2')$ este densitatea de probabilitate a ciocnirii :

$$[(\vec{v}_1,\ \vec{v}_1 + d\vec{v}_1),\ (\vec{v}_2,\ \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)] \rightarrow$$
$$\rightarrow [(\vec{v}_1',\ \vec{v}_1' + d\vec{v}_1'),\ (\vec{v}_2',\ \vec{v}_2' + d\vec{v}_2')]$$

De subliniat că membrul stîng al ecuației a fost evaluat exact folosind conceptele dinamice, în timp ce termenul din dreapta a fost evaluat folosind ipoteza haosului molecular.

Cu ajutorul funcției de repartiție, care satisface ecuația lui Boltzmann, se poate construi o funcție $H(t)$, valabilă numai pentru un sistem omogen, de forma :

$$H(t) = \int f \ln f\, d\vec{v} \tag{1.17}$$

Această funcție satisface „teorema H" a lui Boltzmann, conform căreia derivata în raport cu timpul a funcției $H(t)$ este negativă și ia vloarea zero la echilibru, cînd funcția, de repartiție coincide cu distribuția Maxwell.

Pentru un sistem omogen ($\nabla_r f = 0$) și izolat ($\vec{F} = 0$), derivata funcției H ia forma [2, 3] :

$$\frac{dH}{dt} = \int\int\int\int P(\vec{v}_1, \vec{v}_2/\vec{v}_1'\, \vec{v}_2')\ (f_1' f_2' - f_1 f_2) \ln \frac{f_1 f_2}{f_1' f_2'}\, d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2' \tag{1.18}$$

Expresia de sub integrală are mereu semnul expresiei :

$$-(x-y) \ln (x/y) \tag{1.19}$$

care are întotdeauna semnul minus. Deci,

$$dH/dt \leqslant 0 \tag{1.20}$$

În relația (1.20), semnul egalității se realizează cînd funcția f este identică cu distribuția Maxwell. Prin urmare, funcția $H(t)$ scade în timp și ia valoarea minimă la echilibru. Această proprietate a sugerat o legătură cu entropia :

$$S = -k_B H \tag{1.21}$$

iar această ecuație coincide cu formula care leagă entropia de probabilitatea termodinamică W :

$$S = k_B \ln W \qquad (1.22)$$

teorema H

Astfel, teorema H reprezintă legea creșterii entropiei pentru un sistem format dintr-un gaz ideal.

Deoarece ecuația lui Boltzmann este dificil de rezolvat, în continuare, vom prezenta un model ușor tratabil, care indică evoluția unui sistem spre starea de echilibru. Pe baza acestui model se obține o ecuație asemănătoare cu cea a lui Boltzmann și, în plus, ecuația de evoluție obținută se rezolvă ușor. Cu aceste soluții se verifică o teoremă H corespunzătoare modelului și, de asemenea, se poate urmări comportarea funcției H în timpul evoluției sistemului spre starea de echilibru.

Modelul a fost propus de Baker în 1986 și este cunoscut sub numele de modelul monodimensional pentru un gaz ideal [11].

Se consideră un tub în care se pot deplasa fără frecare particule. Diametrul tubului este exact de aceeași mărime ca și diametrul particulelor, așa că particulele se ciocnesc sigur cînd se întîlnesc. Lungimea tubului este L și numărul particulelor este N. Atît L cît și N au astfel de valori numerice încît se pot neglija ciocnirile cu mai mult de două particule, adică gazul este suficient de rarefiat. În interiorul tubului, particulele sînt poziționate în mod aleatoriu. Funcția de distribuție a vitezelor este simplă, și anume N_+ particule se deplasează spre dreapta cu viteza v și $N-N_+$ se deplasează spre stînga cu viteza $-v$. Gazul fiind rarefiat, particulele se vor ciocni doar două cîte două și, ca urmare a acestor ciocniri, particulele își vor schimba vitezele între ele. Modificarea numărului de particule care se deplasează spre dreapta sau spre stînga se datorește doar ciocnirii particulelor de extremitățile tubului. Astfel, particulele care se deplasează spre dreapta și se află la o distanță mai mică decît $v\delta t$ se vor ciocni de capătul din dreapta al tubului și, după δt, aceste particule se vor deplasa spre stînga. În acest fel, N_+ se va micșora tocmai cu acest număr de particule care au început să se deplaseze spre stînga, iar $N-N_+$ va crește cu acest număr. În mod asemănător pentru particulele care se deplasează cu viteza $-v$. După intervalul de timp infini-

tezimal, δt, sistemul de particule va fi modificat. Deoarece nu există informații asupra pozițiilor particulelor, se va calcula modificarea numărului de particule care se deplasează spre dreapta folosind conceptele statisticii. Deci, se admite că pozițiile particulelor sînt distribuite la întîmplare în interiorul tubului. Să evaluăm numărul de particule cu care se modifică N_+ într-un interval de timp δt. În acest caz, variația acestui număr este egală cu numărul de particule care se ciocnesc de capătul din stînga, din care trebuie să scădem numărul de particule ce se ciocnesc de capătul din dreapa. Numărul de particule care se ciocnesc de capătul din dreapta îl evaluăm ca fiind produsul dintre probabilitatea ca o particulă să se deplaseze spre dreapta și numărul mediu de particule care se află la o distanță mai mică decît $v\delta t$. Distanța medie dintre particule este $\langle d\rangle = L/N$. Astfel că, numărul de particule care se ciocnesc de capătul din dreapta este: (N_+/N) $(v\delta t/\langle d\rangle)$. În mod similar la capătul din stînga se ciocnesc (N_+/N) $(v\delta t/\langle d\rangle)$.

Rezultă că, în timpul δt, numărul N_+ se va modifica cu

$$N_+(t+\delta t) - N_+(t) = \left(\frac{N_-}{N} - \frac{N_+}{N}\right)\frac{v\delta t}{\langle d\rangle} \qquad (1.23)$$

Dacă notăm $f_+(t) = N_+/N$, obținem viteza de variație a distribuției $f_+(t)$:

$$df_+/dt = (v/L)\,[1-2f_+(t)] \qquad (1.24)$$

Această ecuație este *ecuația lui Boltzmann* pentru acest model simplificat.

Prin integrarea acestei ecuații se obține:

$$f_+(t) = 1/2\,\{1-[1-2f_+(0)]\,\exp(-2vt/L)\} \qquad (1.25)$$

Raportul $L/2v$ măsoară timpul de relaxare caracteristic sistemului.

La limită avem:

$$\lim_{t\to\infty} f_+(t) = 1/2 \qquad (1.26)$$

Mai mult, funcția $f_+(t)$ este o funcție monotonă și tinde către valoarea de echilibru (fig. 1.8).

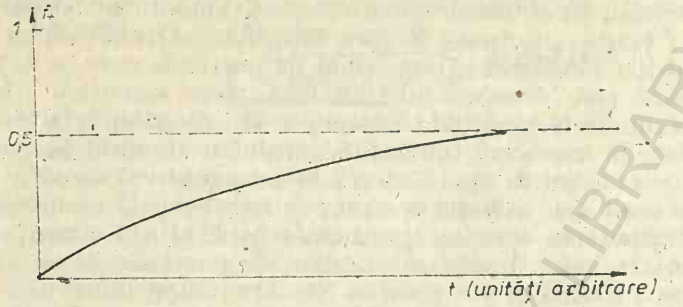


Fig. 1.8.

Să observăm că modelul analizat mai sus folosește atît legile mecanicii cît și haosul molecular și demonstrează un proces ireversibil.

Deoarece avem soluția ecuației de evoluție, se poate construi, în mod efectiv, funcția H din teorema H:

$$H = + \sum_i f_i \ln f_i; \quad i = +, - \tag{1.28}$$

Din (1.28) obținem:

$$\frac{dH}{dt} = + \sum_i \frac{df_i}{dt} (\ln f_i + 1) \tag{1.29}$$

sau

$$\frac{dH}{dt} = \frac{df_+}{dt} (\ln f_+ + 1) + \frac{df_-}{dt} (\ln f_- + 1) \tag{1.30}$$

Deoarece, $f_+ = 1 - f_-$, avem:

$$(df_+/dt) = - (df_-/dt) = v/L \tag{1.31}$$

Cu ecuația (1.31), ecuația (1.30) devine:

$$dH/dt = - (v/L) (1 - 2f_+) \ln (f_-/f_+) = -$$
$$- (v/L) (f_- - f_+) \ln (f_-/f_+) \tag{1.32}$$

Această expresie este negativă pentru orice valori ale lui f_+ și f_- și are aceeași structură ca și (1.19), respectiv (1.20):

$$dH/dt \leqslant 0$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Egalitatea cu zero se realizează pentru $f_+ = 1/2$ (fig. 1.9). Funcția H scade pînă la valoarea 0,693 corespunzătoare distribuției de echilibru, $f_+ = 1/2$ (fig. 1.10).

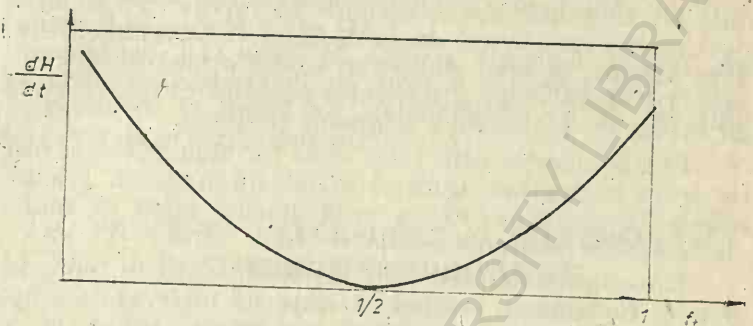


Fig. 1.9.

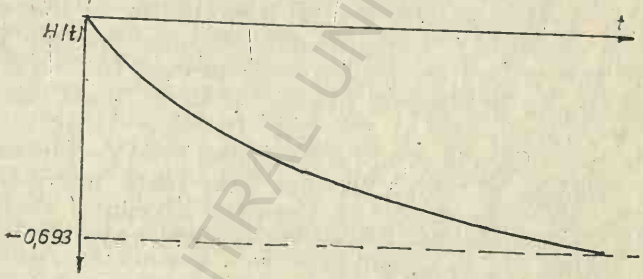


Fig. 1.10.

1.3. IREVERSIBILITATEA PROCESELOR MACROSCOPICE

Evoluția ireversibilă a sistemelor izolate către starea de echilibru termodinamic poate fi descrisă cu ecuația lui Boltzmann. Această evoluție are loc în sensul creșterii entropiei sistemelor, sau al descreșterii funcției H. Dificultatea a început să apară din momentul în care s-a încercat să se calculeze această ireversibilitate de ansamblu

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

pornind de la conceptele dinamicii. Într-adevăr dacă nu se iau în considerație forțele de frecare la nivel molecular, atunci forțele de interacțiune moleculare sînt conservative și deci se poate aplica mecanica lui Hamilton. Însă, ecuațiile lui Hamilton sînt invariante în raport cu timpul și deci acestea nu dau un sens de desfășurare a evenimentelor. Prin urmare, la nivel molecular există o microreversibilitate. De altfel, chiar și mecanica cuantică este invariantă în raport cu schimbarea semnului timpului.

Prima obiecție care i s-a adus lui Boltzmann a fost de ordin conceptual. Cum să apară un fenomen macroscopic ireversibil ca sumă a unui număr, oricît de mare, de fenomene microreversibile?

Matematicianul Zermello [3] aduce obiecții teoremei H a lui Boltzmann, arătînd că, după un interval de timp, suficient de lung, orice sistem conservativ izolat, ce se găsește în starea de echilibru, se poate întoarce la starea inițială de neechilibru de la care a plecat. Altfel spus, un sistem macroscopic poate evolua în ambele sensuri. Totuși, chiar în cazul sistemelor simple, formate din 50 molecule A și 50 molecule B, numărul de microstări posibile este de $14 \cdot 10^{27}$. Dacă fiecare microstare durează 10^{-9} secunde, atunci timpul cît sistemul rămîne în starea finală este de $14 \cdot 10^{18}$ secunde sau $5 \cdot 10^{11}$ ani. Deoarece toate microstările unui sistem în evoluție au același grad de probabilitate, urmează că, după trecerea prin toate microstările posibile ale macrostării de entropie maximă, sistemul trebuie să treacă din nou prin stările anterioare, cu entropie din ce în ce mai mică [12].

Astfel, ireversibilitatea se referă la fenomene pe o scală de timp care este cu multe ordine de mărime mai mică decît cea a observării întoarcerii la condițiile inițiale.

Analizînd cu atenție deducerea ecuației lui Boltzmann, pentru a putea surprinde unde s-au făcut raționamente nemecanice care să ducă în final la descrierea fenomenelor ireversibile, se constată că ipoteza haosului molecular conține germenele ireversibilității.

Subliniem faptul că datorită noilor rezultate ale dinamicii, ipoteza haosului molecular este din ce în ce mai mult justificată. Așa cum s-a arătat, dacă sistemele simple pot avea o comportare haotică, cu atît mai mult sistemele cu un număr mare de particule pot avea o astfel

de comportare. Deoarece traiectoriile din spațiul fazelor prezintă o mare sensibilitate în raport cu datele inițiale, noțiunea de traiectorie își pierde sensul și analiza statistică a evenimentelor este tot mai justificată [4]. Soluționarea conflictului dinamică-termodinamică constituie o preocupare și în zilele noastre [13].

Andrew [14] arată că săgeata timpului impusă de ireversibilitate, de tendința creșterii entropiei, este legată de condițiile la limită ale sistemului și nu de ecuațiile care descriu evoluția sistemului.

1.4. PROCESE REVERSIBILE ȘI IREVERSIBILE IN SISTEME TERMODINAMICE

În prima parte a acestui capitol au fost prezentate exemple de fenomene reversibile și ireversibile din mecanică. Strict vorbind, nici chiar în sistemele mecanice fenomenele nu sînt total reversibile deși, în astfel de sisteme, fenomenele au la bază cea mai simplă formă de mișcare a materiei. Dacă mișcarea materiei s-ar fi oprit la mișcarea mecanică atunci cele mai evoluate sisteme ar fi acelea care descriu mișcarea astrilor sau cel mult de tipul ceasului cu pendul acționat din exterior de un resort. În acest ultim caz, sistemul poate executa oscilații periodice tip ciclu limită. Totuși, în cazul acesta, sistemul (ceasul plus resortul ce compensează pierderile) nu este rezultatul evoluției naturale a sistemelor mecanice. În natură niciodată nu vor lua naștere astfel de sisteme. Acestea sînt concepute de om, deci artificiale.

Cu totul altfel stau lucrurile în unele transformări fizice dar mai ales în transformările chimice sau biochimice. Astăzi este recunoscut faptul că, în toate sistemele chimice și biochimice, procesele (reacțiile chimice) sînt ireversibile. *Ireversibilitatea transformărilor chimice a permis materiei o evoluție naturală de la structuri simple către structuri din ce în ce mai complexe, culminînd cu structurile autoorganizate, ori de cîte ori structura internă a sistemului și mediul înconjurător au oferit această posibilitate.*

Principiul I al termodinamicii, așa cum s-a menționat, postulează echivalența tuturor formelor de energie. Însă,

acest principiu nu ia în considerație gradul de reversibilitate al transformării unei forme de energie în altă formă de energie și invers.

Principiul al II-lea al termodinamicii, sau principiul creării entropiei, studiază tocmai acest aspect al gradului de reversibilitate al transformărilor. În cazul sistemelor mecanice, dacă frecarea este neglijată, atunci fenomenele sînt reversibile. Pentru unele sisteme fizice și întotdeauna în sisteme chimice se impune o analiză mai atentă a gradului de reversibilitate al transformărilor.

Pentru a înțelege mai bine aceste două noțiuni fundamentale, reversibilitatea și ireversibilitatea, vom analiza în cele ce urmează, cîteva transformări fizice și chimice.

Să considerăm (fig. 1.11) un gaz închis într-un cilindru (*1*) prevăzut cu un piston ce lunecă fără frecare (*2*). Acest cilindru este introdus într-un termostat (*3*) care are rolul de a menține temperatura gazului constantă (fig. 1.11,*a*). Deasupra pistonului se adaugă un număr mare de greutăți pe care, inițial, le vom considera de valori infinit mici [15]. Cînd gazul din interiorul cilindrului are temperatura termostatului, deci constantă, presiunea din interiorul cilindrului, $p_{int.}$, este egală cu presiunea exterioară, $p_{ext.}$. Pentru a avea o destindere izotermă a gazului ($T = const.$) trebuie ca deplasarea pistonului contra presiunii exterioare să se facă extrem de încet. Numai astfel se realizează un timp suficient pentru transferul de căldură de la termostat la gazul din interiorul cilindrului, care s-ar răci ușor în timpul destinderii. Astfel, temperatura gazului rămîne constantă. O destindere extrem de lentă a gazului presupune ca presiunea exterioară să fie infinitezimal mai mică decît presiunea din interior. Deci, dacă $p_{int.} = p$, atunci $p_{ext.} = p - \delta p$. Acest lucru se poate realiza luînd treptat cîte o greutate de valoare infinitezimală de deasupra pistonului, care contribuia tocmai cu presiunea infinitezimală δp. În aceste condiții, se obține o izotermă care, aproximativ, poate fi considerată ca suprapunîndu-se peste izoterma ideală AB reprezentată în figura (1.11, *b*).

Fiecare punct de pe izoterma ideală AB, caracterizat de valori constante ale variabilelor T, P și V, redă un echilibru între presiunea din interior și cea din exterior. Rezultă că izoterma AB exprimă starea de echilibru termodinamic a sistemului considerat.

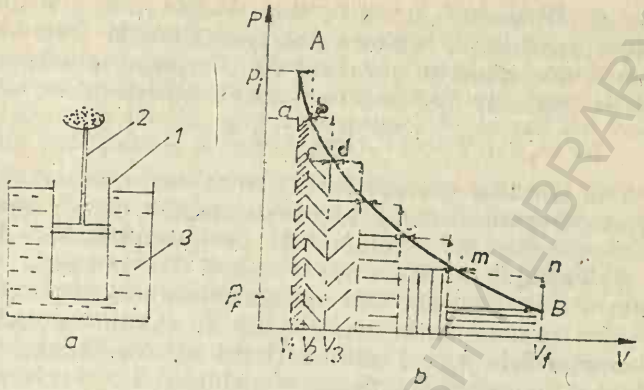


Fig. 1.11.

Deoarece $p_{int.} \approx p_{ext.} = p$, lucrul de volum executat de sistem în procesul de destindere este dat de ecuația:

$$L_T = -nRT \ln (V_f/V_i) = -nRT \ln(p_i/p_f) \quad (1.33)$$

În ecuația (1.33), n reprezintă numărul de moli de gaz din interiorul cilindrului; R — constanta gazelor perfecte; V_i și V_f — volumul inițial al gazului care se află la presiunea inițială p_i și, respectiv, volumul final al gazului care se află la presiunea finală p_f.

Acest lucru de volum executat de sistem în procesul de destindere este maxim, deoarece există aproximativ un echilibru între presiunea care acționează din partea gazului asupra pistonului și presiunea care acționează din exterior asupra acestuia. (Lucrul mecanic executat de un gaz comprimat care este destins în vid este zero și crește o dată cu creșterea presiunii exterioare, atingînd valoarea maximă la echilibrul dintre cele două presiuni). Lucrul executat este dat de suprafața $V_i ABV_f$

Acum să realizăm transformarea inversă, de comprimare a gazului.

Să adăugăm, treptat, cîte o greutate de aceeași valoare infinitezimală, ca și cele îndepărtate. Presiunea exterioară, $p_{ext.}$, în acest caz, este infinitezimal mai mare decît presiunea din interior, $p_{int.}$. Deoarece comprimarea este foarte înceată, căldura care apare în procesul de comprimare are timpul necesar de a se transfera la termostat și deci $T =$

$= const.$ În aceste condiții, dependența $p = f(V)_T$ conduce, aproximativ, la aceeași izotermă ideală BA. Lucrul mecanic consumat în procesul de comprimare este aproximativ egal dar de semn contrar cu cel executat, adică :

$$L_T = n\ RT \ln (V_i/V_f) = n\ RT \ln (p_f/p_i) \qquad (1.34)$$

Din analiza exemplului de mai sus, putem afirma că transformarea directă AB, de destindere, este reversibilă cu transformarea inversă BA, de comprimare, dacă :

1) variabilele care caracterizează fiecare etapă intermediară sînt aceleași atît în transformarea directă AB cît și în transformarea inversă BA. În cazul discutat mai sus, variabilele p și V sînt aceleași pentru fiecare etapă directă și inversă numai pe izoterma ideală AB care exprimă starea de echilibru ;

2) lucrul mecanic și căldura schimbate de sistem cu mediul exterior în transformarea directă și inversă sînt egale, dar de semn contrar. Astfel, în exemplul considerat, dacă, în una din etapele de destindere, sistemul primește căldură, $+ \delta Q$, cînd realizează lucrul de volum, $- \delta L$, atunci în transformarea inversă, de comprimare, în aceeași etapă, sistemul primește lucrul $+ \delta L$ (egal în valoare absolută cu cel executat) și cedează aceeași căldură $- \delta Q$ la $T = const.$

Se observă că, cel puțin teoretic, se realizează transformări reversibile dacă variabilele care determină starea de echilibru sînt îndepărtate, infinitezimal, de valorile corespunzătoare stării de echilibru. De îndată ce nu se mai respectă acest deziderat transformările nu mai sînt reversibile.

Într-adevăr, să presupunem că greutățile de deasupra pistonului nu mai sînt infinit mici. În acest caz îndepărtînd o greutate, presiunea exterioară se va micșora rapid pînă la o valoare corespunzătoare punctului a, iar gazul începe să se destindă contra presiunii exterioare pînă ajunge în b. În punctul b, de coordonate p_2V_2, gazul atinge izoterma ideală, cînd sistemul se găsește iarăși în echilibru. Lucrul de volum executat de sistem în timpul destinderii este dat de suprafața hașurată $a\ V_iV_2b$ și nu de suprafața cuprinsă sub curba AV_iV_2b care ar corespunde la un lucru maxim. În punctul b, de coordonate p_2V_2, se mai ia o greutate de aceeași valoare ca și mai înainte. Iarăși sistemul mai suferă o destindere și execută

lucrul de volum dat de suprafața cV_2V_3d. În final, după numeroase destinderi, gazul ajunge în starea finală B de coordonate $p_f V_f$. Se observă că lucrul de volum total, dat de suma ariilor haşurate, este mai mic decît aria de sub izoterma ideală care corespunde la lucrul de volum maxim calculat cu ecuația (1.33.).

Acum să considerăm transformarea inversă, de comprimare. Se va adăuga cîte o greutate de aceeași valoare ca și cele îndepărtate. Presiunea exterioară va crește rapid pînă la o valoare corespunzătoare punctului n și apoi are loc o comprimare pînă în punctul m de pe izotermă.

Lucrul cheltuit la comprimare, după cum se observă, este mai mare decît cel de sub izoterma ideală. Rezultă că, atunci cînd variabilele ce determină starea de echilibru se abat prea mult de la valorile corespunzătoare echilibrului, transformarea directă, de destindere, nu mai este reversibilă cu transformarea inversă, de comprimare. În acest caz nu mai sînt îndeplinite condițiile *1* și *2* de mai sus.

În concluzie, numai la echilibrul termodinamic există reversibilitate totală între transformarea directă și cea inversă. De îndată ce sistemul nu se găsește la echilibrul termodinamic toate transformările sînt parțial reversibile. Gradul de reversibilitate este cu atît mai mare, cu cît valorile parametrilor care determină starea de echilibru sînt mai apropiate de cele corespunzătoare echilibrului.

La echilibrul termodinamic, reversibilitatea transformărilor se realizează în mod natural, de la sine, fără o intervenție din afară.

Reversibilitatea, în acest caz, se datorește fluctuațiilor moleculare din interiorul sistemului, fluctuații care sînt independente de voința noastră. Să observăm deci că echilibrul termodinamic include transformările reversibile, dar acestea din urmă, în general, nu includ echilibrul. Într-adevăr, în exemplul discutat, noi am realizat transformarea aproximativ reversibilă prin adăugarea și îndepărtarea unor greutăți de valori infinitezimale.

Să considerăm un alt exemplu din fizică. Transformarea lucrului mecanic în căldură se realizează natural și deci integral, în timp ce transformarea inversă este

parțială și se face numai artificial, prin intermediul motoarelor termice.

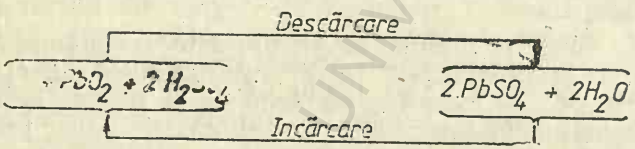
În cazul acesta, randamentul

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 \qquad (1.35)$$

reprezintă gradul de reversibilitate a transformării căldurii în lucru mecanic, în timp ce raportul Q_2/Q_1 reprezintă gradul de ireversibilitate al transformării respective și este complementul randamentului. În ecuația (1.35), Q_1 este căldura primită de sistem de la sursa caldă, în timp ce Q_2 este căldura cedată de sistem sursei reci.

În continuare, vom analiza un exemplu din electrochimie.

Acumulatorul cu plumb este considerat a fi o pilă reversibilă. Reacțiile globale care au loc în procesul de descărcare și încărcare sînt:



Deși reacția directă se realizează în mod spontan, nu întreaga energie chimică a sistemului se transformă în energie electrică.

Randamentul de transformare a energiei chimice în energie electrică este dat de relația:

$$\eta = \Delta_R G_{T,P}/\Delta_R H_{T,P} \qquad (1.36)$$

În relația (1.36), $\Delta_R G_{T,P}$ reprezintă variația energiei libere a sistemului, care se transformă în energie electrică, iar $\Delta_R H_{T,P}$, variația entalpiei în transformarea respectivă.

Diferența:

$$\Delta_R H_{T,P} - \Delta_R G_{T,P} = T\Delta_R S_{T,P} \qquad (1.37)$$

reprezintă tocmai energia chimică care se transformă în căldură și se pierde ireversibil în mediu. În ecuația (1.37), $\Delta_R S_{T,P}$ este variația entropiei sistemului.

Reacția inversă, de încărcare, se realizează numai cu consum de energie electrică din afară. Experimental, s-a constatat că nici energia electrică nu se transformă integral în energie chimică. O parte se pierde tot sub formă de căldură. Rezultă că transformărea directă (descărcarea) și transformarea inversă (încărcarea) nu sînt total reversibile, ci parțial reversibile.

Raportul $\eta = \Delta_R G_{T,P}/\Delta_R H_{T,P}$ reprezintă gradul de reversibilitate al transformării energiei chimice în energie electrică, iar raportul $T\Delta_R S_{T,P}/\Delta_R H_{T,P}$ reprezintă gradul de ireversibilitate al transformării energiei chimice în energie electrică și este complementul lui η.

Reacțiile chimice, așa cum s-a arătat, sînt practic ireversibile. Între reacțiile total ireversibile (reacțiile de neutralizare dintre un acid tare și o bază tare sau reacțiile de combustie) și reacțiile parțial reversibile (reacții de esterificare) există un spectru larg de reacții cu grade diferite de ireversibilitate.

Ireversibilitatea proceselor naturale reprezintă una dintre cele mai importante noțiuni din științele naturii. După cum am văzut, o mărime proporțională cu gradul de ireversibilitate a unui proces este entropia. Variația entropiei unui sistem în care au loc procese ireversibile este cu atît mai mare cu cît gradul de ireversibilitate a procesului este mai mare. În exemplul discutat mai sus, variația de entropie este proporțională cu acea parte din energia chimică care nu se transformă în energie electrică, ci se pierde ireversibil în mediu sub formă de căldură (v. 1. 37) care este o formă degradată a energiei.

Rezultă că entropia este o mărime proporțională cu energia degradată, disipată.

2. VARIAȚIA ENTROPIEI ÎN SISTEME TERMODINAMICE DESCHISE

2.1. CONSIDERAȚII CALITATIVE

După cum s-a arătat în capitolul precedent, orice proces din natură (fizic, chimic, biologic etc.) este ireversibil, exceptînd procesele de la starea de echilibru. O măsură a gradului de ireversibilitate este entropia.

În cazul sistemelor deschise, Prigogine a arătat că entropia acestora poate varia numai și numai din două motive [16]:

a) datorită proceselor ireversibile din interiorul sistemului;

b) datorită fluxului de entropie de la sistem către mediu și invers, de la mediu către sistem.

În acest caz, variația entropiei sistemului, datorită celor două contribuții, se poate scrie:

$$dS = d_iS + d_eS \tag{2.1}$$

unde, d_iS reprezintă variația entropiei datorită proceselor ireversibile din interiorul sistemului, astfel că: reacțiile chimice, difuzia, transportul de căldură etc. Principiul al II-lea al termodinamicii implică:

$$d_iS \geqslant 0; \quad (= 0, \quad \text{la echilibru}) \tag{2.2}$$

Al doilea termen, d_eS, din ecuația (2.1) reprezintă fluxul de entropie datorită schimbului de energie și substanță de la sistem către mediu ($s \to m$) și de la mediu către sistem ($s \leftarrow m$). Deci, acest termen poate fi scris astfel [17]:

$$d_eS = d_eS(s \to m) + d_eS(s \leftarrow m) \tag{2.3}$$

Din ecuația (2.3) se poate ușor observa că variația d_eS poate fi pozitivă, egală cu zero sau negativă, după mărimea fluxului de entropie care pleacă spre mediu și a fluxului care vine dinspre mediu. (Să facem următoarea

precizare. Variația $d_eS_{(s\to m)}$ se ia negativă pentru sistem deoarece aceasta este cedată de sistem mediului. Variația $d_eS_{(s\leftarrow m)}$ este pozitivă întrucît este primită din partea mediului).

După mărimea fluxului d_eS și a variației d_iS, din ecuația (2.1) rezultă că variația entropiei sistemului, dS, poate fi pozitivă, nulă sau negativă.

Variația entropiei sistemului, dS, este pozitivă, conform ecuației (2.1), dacă $d_eS > 0$ sau dacă $d_eS < 0$, dar $|d_eS| > |d_iS|$.

Variația entropiei sistemului, dS, este negativă, dacă $d_eS < 0$ și în plus $|d_eS| > |d_iS|$. În acest caz, un sistem poate evolua către o stare de entropie mai joasă decît starea inițială [18]:

$$\Delta S = \int_{S_i}^{S_f} dS < 0 \tag{2.4}$$

În evoluția sa, sistemul poate atinge starea staționară cînd $dS = 0$. În acest caz, conform ecuațiilor (2.1) și (2.2), avem:

$$d_eS = -d_iS < 0 \tag{2.5}$$

Rezultă că în sisteme deschise este posibil să se obțină structuri ordonate, de entropie mai scăzută. Pentru a se realiza condiția (2.5) trebuie ca sistemul să fie alimentat cu energie ordonată sau cu substanțe de un înalt grad de organizare, astfel ca $|d_eS_{(s\leftarrow m)}| < |d_eS_{(s\to m)}|$ și deci $d_eS < 0$. Dacă, în plus, acest flux negativ de entropie este cel puțin egal cu entropia produsă, d_iS, rezultă că se poate menține sistemul într-o stare ordonată. Schrödinger [19] a arătat că mecanismul prin care un organism viu se menține la un înalt grad de organizare, caracterizat de entropie minimă, constă în absorbția continuă a ordinii din mediul exterior.

Într-adevăr, se cunoaște că animalele superioare se alimentează cu hrană de un înalt grad de organizare deci, de entropie scăzută. În acest caz, $d_eS_{(s\leftarrow m)} > 0$. După metabolism, acestea redau mediului substanțe într-o stare mai degradată, de entropie mai mare, $d_eS_{(s\to m)} < 0$. Deoarece $|d_eS_{(s\to m)}| > |d_eS_{(s\leftarrow m)}|$, conform ecuației (2.3), rezultă $d_eS < 0$, adică sistemul pierde entropie și poate

să-şi menţină starea ordonată dacă entropia produsă este cel puţin egală cu fluxul de entropie schimbat.

Cu cît specia biologică este mai complexă, deci mai evoluată structural şi funcţional, cu atît numărul de reacţii biochimice este mai mare şi deci cu atît entropia produsă este mai mare. Pentru a se realiza condiţia (2.5) trebuie ca $|d_eS_{(s\to m)}| > |d_eS_{(s\leftarrow m)}|$. Dar, $d_eS_{(s\leftarrow m)}$ este cu atît mai mic, cu cît hrana cu care se alimentează specia are un grad mai înalt de organizare.

În continuare se analizează succint variaţia macroscopică globală a entropiei sistemului şi mediului său înconjurător cu care realizează schimb de energie şi substanţă. Pentru început, se consideră că anasamblul, sistem şi mediu, este izolat. În acest caz, variaţia macroscopică globală a entropiei este [17]:

$$dS_g = dS + dS_m \tag{2.6}$$

În ecuaţia (2.6), dS_g reprezintă variaţia macroscopică globală a entropiei ansamblului; dS — variaţia entropiei sistemului dată de ecuaţia (2.1); dS_m — variaţia entropiei mediului.

O ecuaţie similară cu (2.1) poate fi scrisă şi pentru dS_m. Deci,

$$dS_m = d_iS_m + d_eS_m \tag{2.7}$$

unde, d_iS_m reprezintă variaţia entropiei mediului datorită proceselor ireversibile ce au loc, cum ar fi reacţiile care duc la refacerea unei părţi din cantitatea de substanţă ce alimentează sistemul. Şi în acest caz, întotdeauna,

$$d_iS_m \geqslant 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru}) \tag{2.8}$$

Termenul d_eS_m din ecuaţia (2.7) reprezintă fluxul de entropie schimbat de mediu numai cu sistemul considerat. Ţinînd seamă de ecuaţiile (2.1) şi (2.7), ecuaţia (2.6) devine (Guminski, Vilcu) [20, 21]:

$$dS_g = d_iS + d_iS_m + d_eS + d_eS_m \tag{2.9}$$

Luînd în consideraţie ecuaţia (2.3) este evident că

$$d_eS = -d_eS_m \tag{2.10}$$

Deoarece, atît în interiorul sistemului cît şi în mediul înconjurător, se realizează procese ireversibile, ecuaţia

(2.9) ia forma:

$$dS_g = d_i S + d_t S_m > 0 \qquad (2.11)$$

Întrucît s-a considerat că ansamblul format din sistem și mediul său înconjurător este izolat, rezultă că, în timp, datorită proceselor ireversibile, ansamblul își mărește entropia pînă la atingerea stării de echilibru termodinamic, cînd entropia este maximă.

La starea de echilibru în interiorul ansamblului nu mai are loc nici un proces ireversibil și deci (v. cap. 3 și 4):

$$dS_g = dS = dS_m = 0 \qquad (2.12)$$

Să observăm că inegalitățile (2.4), (2.5) și (2.11) se realizează numai în condiții de neechilibru, adică atunci cînd sistemul și respectiv mediul său înconjurător se găsesc departe de echilibrul termodinamic. Sistemul poate fi menținut departe de echilibrul termodinamic numai dacă realizează schimb de energie și substanță cu mediul, cu alte cuvinte, dacă sistemul este supus unor constrîngeri termodinamice sau forțe termodinamice, ca: gradienți de temperatură, de concentrație etc. Biosfera, ca un tot, poate fi considerată ca un sistem închis, deoarece primește energie solară. În acest caz inegalitatea (2.11) se realizează un timp practic nelimitat și deci sistemele din biosferă cît și mediul înconjurător al acestora se găsesc departe de echilibrul termodinamic.

Conform cu cele analizate, rezultă că în natură se pot realiza două tipuri de structuri [22]:

— structuri de echilibru;

— structuri disipative.

Structurile de echilibru termodinamic se realizează și se mențin fără nici un schimb de energie și substanță cu mediul exterior, deci în sisteme izolate.

Structurile disipative, definite de Prigogine ca structuri organizate temporal sau spațial, iau naștere și se mențin datorită schimbului de energie și substanță cu mediul exterior, deci departe de echilibrul termodinamic.

În aceste condiții în interiorul sistemului au loc procese ireversibile. Însă, orice proces ireversibil este însoțit de o degradare, disipare, a unei părți din energia ordonată (chimică, biologică, electrică etc.). Este surprin-

zător că disiparea pare să fie un factor de organizare important în anumite condiții termodinamice [23].

În concluzie, ordinea poate să apară departe de echilibrul termodinamic. Dimpotrivă, la echilibru sau aproape de echilibru domină dezordinea.

Pînă aici s-a făcut o analiză calitativă a condițiilor de apariție a structurilor ordonate, disipative. În continuare se va obține expresia producției de entropie și implicit a disipației.

2.2. PRODUCȚIA DE ENTROPIE

Obținerea expresiei producției de entropie se bazează pe noțiunea de echilibru local. Se cunoaște că timpul de relaxare crește cu dimensiunea sistemului. Din acest motiv, se consideră că oricare domeniu, relativ mic, din sistemul dat, ajunge la starea de echilibru, atunci cînd sistemul este perturbat, mult mai repede decît se stabilește echilibrul în întregul sistem. De asemenea, gradienții de concentrație nu sînt prea mari, în sensul că variabilele de compoziție nu variază apreciabil pe o distanță de ordinul drumului liber mijlociu. Această restricție implică absența interfețelor din interiorul sistemului de volum V. Cu aceste precizări se poate calcula variația totală a entropiei unui sistem în condiții de neechilibru. Conform ecuației (2.1), avem :

$$\mathrm{d}S/\mathrm{d}t = \mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t + \mathrm{d}_e S/\mathrm{d}t \tag{2.13}$$

Primul termen din membrul doi reprezintă producția de entropie în unitatea de timp în întreg volumul, V, al sistemului și are expresia generală [24] :

$$\mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t = P = \int \sigma_{[s]}\, \mathrm{d}V \tag{2.14}$$

în care $\sigma_{[s]}$ este sursa de entropie ce se definește ca fiind entropia produsă în unitatea de timp și de volum.

Desigur, principiul al II-lea al termodinamicii implică $\sigma_{[s]} > 0$ pentru procese ireversibile și $\sigma_{[s]} = 0$ la echilibru.

Al doilea termen din membrul al doilea al ecuației (2.13) reprezintă fluxul de entropie prin suprafața Ω a sistemului în unitatea de timp. Acest flux este dat de integrala de suprafață :

$$d_e S/dt = P_{[s]} = \int J_n \, d\Omega = -\int \operatorname{div} J_{[s]} \, dV \qquad (2.15)$$

Ținînd seama de ecuațiile (2.14) și (2.15), ecuația (2.13) devine :

$$dS/dt = \int \sigma_{[s]} \, dV - \int \operatorname{div} J_{[s]} \, dV \qquad (2.16)$$

care exprimată pentru unitatea de volum este :

$$ds/dt = \sigma_{[s]} - \operatorname{div} J_{[s]} \qquad (2.17)$$

unde, s reprezintă densitatea de entropie [18].

Deci :

$$S = \int s \, dv_i \qquad (2.18)$$

cu

$$s = s[\rho_1(r, t), \ldots, \rho_i(r, t), \ldots, \rho_c(r, t)]; \quad i = 1, \ldots, c \qquad (2.19)$$

În ecuația (2.19), ρ_i este densitatea masică a componentului i ce variază în spațiu și timp.

Să găsim expresiile celor doi termeni din ecuația (2.17). Prin derivarea funcției (2.19) în raport cu timpul se obține :

$$\frac{\partial s}{dt} = \sum_{i=1}^{c} \frac{\partial s}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \qquad (2.20)$$

În continuare trebuie să se obțină expresia variației densității entropiei în funcție de densitatea componentului i și respectiv expresia variației densității ρ_i în timp. Diferențiala energiei interne a unui sistem format din c componenți și de compoziție variabilă este dată de ecuația lui Gibbs [24] :

$$dU = T \, dS - p \, dV + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dm_i \qquad (2.21)$$

sau

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} dm_i \qquad (2.22)$$

unde, μ_i este potențialul chimic al componentului i, raportat la unitatea de masă.

Pe de altă parte, entropia S a sistemului este funcție de U, V și m_i, adică :

$$S = S(U, V, m_i) \qquad (2.23)$$

Diferențiala totală a funcției (2.23) este :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, m_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, m_i} dV +$$

$$+ \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{\partial S}{\partial m_i}\right)_{V, U, m_j (j \neq i)} dm_i \qquad (2.24)$$

Prin identificarea termenilor din ecuațiile (2.22) și (2.24) în condițiile în care U și V sînt constante obținem :

$$\frac{\partial S}{\partial m_i} = -\frac{\mu_i}{T}$$

sau

$$\frac{\partial (s \cdot V)}{\partial (\rho_i \cdot V)} = -\frac{\mu_i}{T} \qquad (2.25)$$

Cum volumul, V, al sistemului este constant, ecuația (2.25) devine :

$$\frac{\partial s}{\partial \rho_i} = -\frac{\mu_i}{T} \qquad (2.26)$$

Variația densității unui sistem deschis în care au loc reacții chimice se datorește fluxului de masă schimbat de sistem cu mediul exterior prin suprafața Ω și reacțiilor chimice din interiorul sistemului. Deci, putem scrie ecuația de bilanț locală pentru variația densității în unitatea de timp astfel [18, 24] :

$$\partial \rho_i / \partial t = \partial_e \rho_i / \partial t + \partial_i \rho_i / \partial t \qquad (2.27)$$

Primul termen din membrul doi reprezintă tocmai fluxul de masă în unitatea de timp și unitatea de volum prin suprafața Ω și are expresia :

$$\partial_e \rho_i / \partial t = - \operatorname{div} \mathfrak{J}_i \tag{2.28}$$

Să ne ocupăm de ultimul termen al ecuației (2.27), care se datorește reacțiilor chimice din interiorul unității de volum.

Pentru un sistem format din c componenți, în care au loc r reacții simultane, ecuația stoechiometrică este [16, 18] :

$$\sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho} M_i = 0 ; \quad i = 1, 2, \ldots, c \tag{2.29}$$

unde, M_i este masa molară a componentului i. Dacă ar avea loc o singură reacție, ρ, atunci viteza acestei reacții are expresia [16] :

$$v_\rho = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}_\rho n_i}{\mathrm{d}t} \tag{2.30}$$

Pe de altă parte între variația numărului de moli $\mathrm{d}_\rho n_i$, care iau parte la reacția ρ, și coeficienții stoechiometrici, ν_i, există relația [17, 18] :

$$\frac{\mathrm{d}_\rho n_i}{\nu_i} = \mathrm{d}\,\xi_\rho \tag{2.31}$$

unde, ξ_ρ reprezintă gradul de avansare a reacției. Împărțind ecuația (2.31) la $\mathrm{d}t$ se obține :

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}_\rho n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\,\xi_\rho}{\mathrm{d}t} = v_\rho \tag{2.32}$$

Deci, variația gradului de avansare în timp exprimă viteza de reacție în volumul V.

Pentru r reacții, ecuația (2.31) devine :

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{\rho=1}^{r} \mathrm{d}_\rho n_i = \sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho}\, \mathrm{d}\,\xi_\rho \tag{2.33}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin împărțire cu dt se obține variația concentrației componentului i în cele r reacții :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r} \frac{d_\rho n_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho} v_\rho ; \quad i = 1, \ldots, c \qquad (2.34)$$

Luînd în considerație că $n_i = m_i/M_i$, ecuația (2.34) ia forma :

$$dm_i/dt = \sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho} M_i v_\rho ; \quad i = 1, \ldots, c \qquad (2.35)$$

Dacă raportăm ecuația (2.35) la unitatea de volum se obține :

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \frac{d_i \rho_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r} \nu_{i\rho} M_i v_\rho \qquad (2.36)$$

adică, s-a găsit tocmai expresia celui de-al doilea termen din ecuația (2.27). În ecuația (2.36), v_ρ reprezintă, de data aceasta, viteza de reacție în unitatea de volum. (Nu s-a mai introdus o altă notație).

Utilizînd ecuațiile (2.28) și (2.36), ecuația de bilanț locală (2.27), pentru variația densității în unitatea de timp, devine :

$$\partial \rho_i/\partial t = - \operatorname{div} \mathfrak{J}_i + \sum_{\rho=1} \nu_{i\rho} M_i v_\rho ; \quad i = 1, \ldots, c \qquad (2.37)$$

Ținînd seamă de ecuațiile (2.26) și (2.37), ecuația (2.20) ia forma :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathfrak{J}_i - \sum_{i=1}^{c} \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mu_i}{T} \nu_{i\rho} M_i v_\rho \qquad (2.38)$$

Observăm că primul termen din membrul doi poate fi scris astfel :

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathfrak{J}_i = \operatorname{div} \sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} \mathfrak{J}_i - \sum_{i}^{c} \mathfrak{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} \qquad (2.39)$$

Din ecuațiile (2.38) și (2.39) se obține :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \operatorname{div} \sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} \mathfrak{J}_i - \sum_{i=1}^{c} \mathfrak{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - \sum_{i=1}^{c} \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mu_i}{T} \nu_{i\rho} M_i v_\rho \qquad (2.40)$$

BCU ARTIFICIAL INTELLIGENCE LIBRARY

Din termodinamica clasică se cunoaște că afinitatea chimică $\mathcal{A}_\rho$ a reacției ρ, care este o măsură a capacității de reacție, este dată de expresia [16, 21]:

$$\mathcal{A}_\rho = -\sum_{i=1}^{c} \nu_{i\rho}\mu_i M_i = -\sum_{i=1}^{c} \nu_{i\rho}\mu_i \tag{2.41}$$

sau

$$\mathcal{A}_\rho = RT \ln \frac{K_{eq}}{\prod_{i=1}^{c} (c_i)^{\nu_i}} \tag{2.42}$$

unde: K_{eq} reprezintă constanta de echilibru, iar c_i sînt concentrațiile actuale ale componenților i, diferite de cele de echilibru.

Introducînd expresia afinității redată de ecuația (2.41) în ecuația (2.40) se obține:

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \operatorname{div} \sum_{i=1}^{c} \frac{\mu_i}{T} \mathcal{J}_i - \sum_{i=1}^{c} \mathcal{J}_i \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} v_\rho \tag{2.43}$$

Ecuația (2.43) poate fi descompusă în două părți [18]; una dată de:

$$\operatorname{div} \mathcal{J}_{[s]} = \operatorname{div} \sum_{i=1}^{c} (\mu_i/T) \mathcal{J}_i \tag{2.44}$$

care reprezintă fluxul de entropie schimbat cu mediul exterior și cealaltă parte dată de:

$$\sigma_{[s]} = -\sum_{i=1}^{c} \mathcal{J}_i \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_{\rho=1}^{r} v_\rho \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} \tag{2.45}$$

care reprezintă sursa de entropie.

Pentru întregul volum, ecuația (2.45) devine:

$$P = \int \left[-\sum_{i=1}^{c} \mathcal{J}_i \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} v_\rho \right] \mathrm{d}V \tag{2.46}$$

sau

$$P = V \left[-\sum_{i=1}^{c} \mathcal{J}_i \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} v_\rho \right] \tag{2.47}$$

în care, P este producția de entropie.

Observăm că sursa de entropie redată prin ecuația (2.45) este dată de sume de produse între gradienții anumitor mărimi intensive și vitezele anumitor mărimi exten-

sive. Diferențele sau gradienții mărimilor intensive se numesc forțe termodinamice, care se vor nota cu X_i. Existența forțelor termodinamice determină desfășurarea proceselor ireversibile care se manifestă prin curgerea (deplasarea) anumitor mărimi extensive, ca: masa, energia, sau se manifestă prin variația concentrației în timp a anumitor componenți din sistem. Vitezele acestor fenomene se numesc fluxuri termodinamice și se exprimă prin vectorii fluxurilor acestor mărimi extensive, iar, în cazul unei reacții chimice, prin scalarul v_ρ.

În ecuația (2.45), forța termodinamică

$$X_i^{\text{dif}} = -\nabla\frac{\mu_i}{T} \tag{2.48}$$

se datorește diferenței de potențial chimic și dă naștere la fluxul termodinamic conjugat, difuzia:

$$\mathcal{J}_i = J_i^{\text{dif}} \tag{2.49}$$

De asemenea, forța termodinamică

$$X_\rho^{\text{rcț}} = \mathcal{A}_\rho/T \tag{2.50}$$

care se datorește afinității chimice este responsabilă de viteza de reacție

$$J_\rho = v_\rho = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{2.51}$$

Dacă sistemul este supus unui gradient de temperatură, atunci forța $\nabla(1/T)$ va determina fluxul termodinamic conjugat, transportul de energie, J_u.

Cu aceste precizări, sursa de entropie exprimată de ecuația (2.45) ia forma:

$$\sigma_{[s]} = \sum_i J_i X_i \tag{2.52}$$

iar producția de entropie redată prin ecuația (2.47) devine:

$$P = V\sum_i J_i X_i \tag{2.53}$$

Produsul dintre producția de entropie, P, și temperatură, T, se numește disipație și se notează cu D (Ebeling, Ross) [25, 26]:

$$D = P\cdot T = T\cdot V\sum_i J_i X_i \tag{2.54}$$

Ecuația (2.54) este valabilă pentru condiții izoterme.

3. DOMENIUL LINIAR AL TERMODINAMICII PROCESELOR IREVERSIBILE

Pentru a studia stabilitatea stării staționare în domeniul liniar, mai întîi trebuie să se analizeze dependența dintre fluxurile termodinamice J_i și forțele termodinamice X_i, adică funcția $J_i = f_i(\{X_j\})$.

Pentru început se va analiza această dependență din punct de vedere calitativ.

Așa cum s-a arătat, cauza unui proces ireversibil o constituie prezența unei forțe termodinamice (diferența de temperatură, de potențial chimic sau, în cazul reacțiilor chimice, afinitatea chimică).

Experimental și teoretic s-a găsit că toate fluxurile termodinamice conjugate cu forțele duc la micșorarea forțelor. Într-adevăr, să luăm un sistem format din c componenți în interiorul căruia are loc o singură reacție:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots + \nu_i R_i \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} \nu_{i+1} P_{i+1} + \ldots + \nu_c P_c \tag{3.1}$$

Afinitatea acestei reacții este dată de expresia (2.42).

Coeficienții stoechiometrici se iau cu plus pentru produșii de reacție și cu minus pentru reactanți.

Viteza reacției efective redată prin ecuația (3.1) este dată de diferența dintre viteza reacției directe și viteza reacției inverse [26, 27]:

$$v = v^+ - v^- = k^+ \prod (C_{Ri})^{\nu_i} - k^- \prod (C_{Pi})^{\nu_i} \tag{3.2}$$

Dacă se poate considera că reacția decurge într-un singur stadiu, atunci la echilibru $v = v^+ - v^- = 0$ și ecuația (3.2) devine:

$$\frac{k_+}{k^-} = \frac{\prod (c_{Pi})^{\nu_i}}{\prod (c_{Ri})^{\nu_i}} = \prod (c_i)^{\nu_i} = K_{eq}. \tag{3.3}$$

Luînd în considerație ecuația (3.3), din ecuația (2.42), rezultă că $\mathcal{A} = 0$.

Afinitatea reacției în funcție de viteza de reacție directă și inversă se scrie:

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{k_+}{k^-} \frac{\prod (c_{Ri})^{\nu_i}}{\prod (c_{Pi})^{\nu_i}} = RT \ln \frac{K_{eq}}{\prod (c_i)^{\nu_i}} = RT \ln \frac{v^+}{v^-} \tag{3.4}$$

Observăm că afinitatea reacției este cu atît mai mare cu cît concentrațiile inițiale ale reactanților sînt mai mari.

Afinitatea chimică dă naștere vitezei de reacție care este fluxul conjugat. Însă, în acord cu ecuația (3.2), de îndată ce se consumă reactanții, viteza reacției directe scade și, conform ecuației (3.4), scade și afinitatea. Cînd concentrațiile c, din ecuațiile (2.42) sau (3.4), ale tuturor participanților la reacție au atins pe cele corespunzătoare echilibrului, atunci $\mathcal{A} = 0$ și $v = 0$.

La echilibru, întotdeauna, forțele termodinamice sînt zero.

$$\begin{aligned} &\mathcal{A}/T = 0 && \text{(echilibru chimic)} \\ &\nabla(1/T) = 0 && \text{(temperatură uniformă)} \\ &\nabla(\mu_i/T) = 0 && \text{(compoziție uniformă)} \end{aligned} \tag{3.5}$$

Prin urmare, fluxurile conjugate $J_i = 0$ și, de asemenea, conform ecuației (2.53), producția de entropie $P = 0$.

Deci, condiția necesară și suficientă pentru ca un sistem să fie în echilibru termodinamic este ca forțele termodinamice $X_i = 0$ [20].

Forțele termodinamice devin nule și sistemul poate atinge starea de echilibru numai în cazul sistemelor izolate (v. cap. 4).

Dacă condițiile la limită nu permit, adică dacă sistemul este supus, de exemplu, unui gradient constant de temperatură sau de concetrație, atunci acesta nu poate atinge niciodată starea de echilibru.

Într-adevăr, să presupunem că sistemul este supus unui gradient de temperatură. Acesta va da naștere unui flux conjugat transportului de energie. Însă, gradientul

de temperatură determină și un flux de substanță, termodifuzia, care are același sens ca și fluxul de energie. Se spune că fluxul de substanță, termodifuzia, este cuplat cu forța inițială, care este gradientul de temperatură. Pe de altă parte, termodifuzia dă naștere unei alte forțe, și anume gradientului de concentrație. Acest gradient produce la rîndul lui fluxul conjugat, transportul de substanță (difuzia) care se opune fluxului de termodifuzie. O dată cu acest flux de substanță are loc și un transport de energie care se opune fluxului inițial de energie datorit gradientului inițial de temperatură.

Deoarece forța inițială, gradientul de temperatură, care declanșează toate aceste procese rămîne constantă, forța indusă, gradientul de concentrație, va crește pînă ce fluxul conjugat (difuzia) egalează fluxul de termodifuzie. Din acest motiv, fluxul total de substanță se anulează iar forța indusă, gradientul de concentrație, rămîne constantă. Fluxul de energie atinge, de asemenea, o valoare constantă. În concluzie, în sistem vor acționa: un gradient de temperatură constant și un flux de energie constant.

Cînd forțele termodinamice care acționează asupra sistemului și fluxurile care iau naștere în interiorul sistemului rămîn constante sistemul a atins starea staționară În unele cazuri, starea staționară este stabilă la perturbați sau fluctuații dar, așa cum vom vedea mai departe, sînt situații cînd starea staționară este instabilă.

După cum s-a mai spus, orice proces ireversibil crează entropie. La începutul procesului, cînd forțele termodinamice induse sînt mai mari, producția de entropie este mai mare. O dată cu scăderea forțelor termodinamice induse scade și producția de entropie pînă ce sistemul atinge starea staționară cînd producția de entropie este constantă și minimă [18, 20, 24].

În exemplul de mai sus drept forță primară constantă care acționează asupra sistemului s-a luat gradientul de temperatură. Dacă însă sistemul este supus unui gradient de concentrație, atunci acesta va provoca fluxul conjugat, transportul de substanță (difuzia) și, de asemenea, va apărea fluxul de energie cuplat cu gradientul de concentrație și care are același sens ca și fluxul de substanță. Fluxul de energie determină apariția gradientului de

temperatură. Acesta va da naștere la un alt flux de energie conjugat, care se opune fluxului de energie ce a apărut datorită difuziei. O dată cu acest flux de energie se realizează și un transport de masă care se opune fluxului inițial de substanță conjugat cu forța primară, gradientul de concentrație [20].

Observăm, deci, că orice flux termodinamic poate fi determinat, cel puțin în principiu, de orice forță, fie ca flux conjugat, fie ca flux cuplat. (Această afirmație nu are o valabilitate generală. De exemplu, afinitatea chimică poate determina viteza de reacție, dar nu și un transport de substanță sau de energie).

Dependența dintre fluxuri și forțe poate fi scrisă în general astfel [15, 18]:

$$J_i = f_i(\{X_j\}) \tag{3.6}$$

Deoarece nu se cunoaște expresia analitică a funcției f_i din ecuația (3.6), se dezvoltă fluxul J_i în serie de puteri ale variabilei X_j, luînd drept stare de referință echilibrul termodinamic unde $X_j = 0$.

Deci,

$$J_i = f_i(\{X_j\}) = J_i(0) + \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j}\right)_0 X_j + \\ + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k}\right)_0 X_j X_k \tag{3.7}$$

Dacă forțele termodinamice sînt slabe, deci sistemul se află în vecinătatea echilibrului, atunci termenul de ordinul doi și cei superiori se neglijează. Primul termen din membrul drept fiind zero, din ecuația (3.7) se obține:

$$J_i = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_i}\right)_0 X_j = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j; \quad i = 1,2, \ldots, n \tag{3.8}$$

Ecuațiile (3.8) se numesc ecuații fenomenologice și redau dependența liniară între forțele termodinamice $\{X_j\}$ care dau naștere fluxurilor termodinamice J_i ($i = 1,2, \ldots, n$).

Ori de cîte ori sînt satisfăcute condițiile (3.8) se spune că ne situăm în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile.

Coeficienții L_{ij} se numesc coeficienți fenomenologici.

Coeficienții diagonali L_{ii} ai matricei L_{ij} se numesc coeficienți proprii și se datoresc forțelor care duc la apariția fluxurilor conjugate. Acești coeficienți proprii, L_{ii}, pot fi : coeficientul de conductibilitate termică, coeficientul de difuzie, coeficientul de conductibilitate electrică etc. Coeficienții nediagonali $L_{ij\,(j\neq i)}$ ai matricei L_{ij} se numesc coeficienți mutuali și se datoresc interferenței, suprapunerii, a două procese ireversibile i și j. De exemplu, coeficientul de termodifuzie, coeficientul termoelectric etc.

Cu ajutorul analizei calitative de mai sus să explicăm mai bine ecuațiile fenomenologice (3.8). Pentru două forțe termodinamice X_1 și X_2, ecuațiile (3.8) devin :

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \qquad (3.9)$$

Aceste două ecuații liniare, ecuațiile (3.9), pentru fluxurile J_1 și J_2, pot fi obținute chiar dacă sistemul este supus inițial doar la o singură forță termodinamică. Astfel, să presupunem că forța primară este gradientul de temperatură X_1. Așa cum s-a arătat mai sus, acesta dă naștere la fluxul conjugat de energie (primul termen din prima ecuație, $L_{11}X_1$). Gradientul de temperatură X_1 determină și fluxul de substanță, termodifuzia, care are același sens ca și fluxul de energie (primul termen din ecuația a doua, $L_{21}X_1$). Fluxul de substanță ($L_{21}X_1$) determină apariția gradientului de concentrație, X_2 care dă naștere fluxului conjugat, transportul de substanță (al doilea termen din ecuația a doua, $L_{22}X_2$) care se opune fluxului de termodifuzie ($L_{21}X_1$). O dată cu acest flux de substanță are loc și un transport de energie (al doilea termen din prima ecuație, $L_{12}X_2$) care se opune fluxului inițial de energie ($L_{11}X_1$). Observăm că fluxurile de energie J_1 și de substanță J_2 sînt rezultantele fluxurilor conjugate și cuplate cu forțele respective.

Desigur, aceleași ecuații sînt valabile și pentru cazul în care asupra sistemului acționează două forțe inițiale, gradientul de temperatură și gradientul de concentrație.

În concluzie, fluxul de energie, J_1, este determinat atît de gradientul de temperatură, X_1, cît și de gradientul de concentrație, X_2, iar fluxul de substanță, J_2, este determinat de gradientul de concentrație, X_2, cît și de forța termică, X_1.

În continuare, se calculează sursa de entropie pentru cele două procese ireversibile cuplate. Aplicînd ecuația (2.52) pentru sistemul considerat mai sus, se poate scrie :

$$\sigma_{[S]} = \sum_i J_i X_i = J_1 X_1 + J_2 X_2 > 0$$

și utilizînd ecuațiile (3.9) se obține :

$$\sigma_{[S]} = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \qquad (3.10)$$

Pentru a găsi condițiile pe care trebuie să le îndeplinească coeficienții L_{11}, L_{22}, L_{12}, L_{21}, ecuația (3.10) se scrie sub forma :

$$(X_2^2)\left[L_{11}\left(\frac{X_1}{X_2}\right)^2 + (L_{12} + L_{21})\frac{X_1}{X_2} + L_{22}\right] > 0 \qquad (3.11)$$

Dar $X_1 \neq 0$ și $X_2 \neq 0$ și inegalitatea (3.11) este îndeplinită pentru condițiile următoare :

$$L_{11} > 0$$

$$(L_{12} + L_{21})^2 - 4L_{11}L_{22} < 0 \qquad (3.12)$$

Ultima inegalitate impune $L_{22} > 0$.

Rezultă că, întotdeauna, coeficienții fenomenologici proprii L_{ii} sînt pozitivi în timp ce coeficienții mutuali $L_{ij\,(j\neq i)}$ pot fi pozitivi sau negativi, valorile absolute ale acestora fiind impuse prin condiția (3.12).

Pentru domeniul liniar, Onsager descoperă în plus că matricea coeficienților fenomenologici este simetrică, adică :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i \neq j) \qquad (3.13)$$

Dacă ne referim la ecuațiile (3.9), atunci egalitatea (3.13) exprimă faptul că variația fluxului de energie J_1 datorită creșterii cu o unitate a gradientului de concentrație $X_2 (X_1 = const.)$, este egală cu variația fluxului de substanță J_2 cînd gradientul de temperatură X_1 crește cu o unitate $(X_2 = const.)$.

4. SISTEME TERMODINAMICE IZOLATE

4.1. ECHILIBRUL TERMODINAMIC

În capitolul 3 s-a enunțat condiția necesară și suficientă pentru echilibrul termodinamic al sistemelor. În cele ce urmează se va studia care este criteriul de evoluție a unui sistem izolat către starea de echilibru și apoi condiția de stabilitate a echilibrului termodinamic.

Să revenim la ecuația (2.21) și să înlocuim potențialul chimic al unității de masă prin potențialul chimic molar. În acest caz, obținem :

$$TdS - dU - pdV = -\sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dn_i \geqslant 0 \qquad (= 0 \text{ la echilibru}) \tag{4.1}$$

unde : dn_i reprezintă variația numărului de moli a componentului i, în intervalul de timp elementar, dt, în întreg volumul V al sistemului, datorită reacțiilor chimice. Înlocuind în ecuația 4.1 expresia lui dn pentru r reacții, redată prin ecuația (2.33), se obține :

$$TdS - dU - pdV = -\sum_{\rho=1}^{r} \sum_{i=1}^{c} \nu_{i\rho} \mu_i \, d\xi_\rho \geqslant 0 \tag{4.2}$$

Un sistem la volum constant și energie internă constantă constituie, prin definiție, un sistem izolat [18, 25] și, conform ecuației (2.1), $d_e S = 0$. În aceste condiții, ecuația (4.2) ia forma :

$$TdS = Td_i S = -\sum_{\rho=1}^{r} \sum_{i=1}^{c} \nu_{i\rho} \mu_i \, d\xi_\rho \geqslant 0 \tag{4.3}$$

Luînd în considerație expresia afinității dată de ecuația (2.41):

$$\mathcal{A}_\rho = -\sum_i \nu_{i\rho}\,\mu_i$$

inegalitatea (4.3) devine:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}_i S = \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T}\,\mathrm{d}\xi_\rho \geqslant 0 \qquad (4.4)$$

Înmulțind ecuația (4.4) cu $(1/V\mathrm{d}t)$ se obține tocmai sursa de entropie datorită reacțiilor chimice:

$$\sigma_{[S]} = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_i s}{\mathrm{d}t} = \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T}\,v_\rho \geqslant 0 \qquad (4.5)$$

Producția de entropie a sistemului în unitatea de timp, în întregul volum, V, datorită numai reacțiilor chimice este redată prin ecuația:

$$P = V \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T}\,v_\rho \geqslant 0 \qquad (4.6)$$

iar disipația, prin ecuația:

$$D = PT = V \sum_{\rho=1}^{r} \mathcal{A}_\rho\,v_\rho \geqslant 0 \qquad (4.7)$$

pentru cazul în care temperatura rămîne constantă.

S-a presupus că, în sistem, singurele procese ireversibile sînt reacțiile chimice. Dacă, în plus, sistemul izolat nu are compoziție uniformă sau temperatură uniformă mai apar și procesele ireversibile de difuzie sau de transport de căldură. Deci, în general, conform ecuației (2.53), producția de entropie este:

$$P = \mathrm{d}S/\mathrm{d}t = \mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t = V \sum_i J_i\,X_i \geqslant 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru})$$

S-a arătat că dacă un sistem nu este supus din partea mediului la nici o forță termodinamică (constrîngere termodinamică), deci dacă sistemul este izolat, atunci afinitatea chimică a sistemului sau transportul de substanță

scade în timp datorită neomogenității inițiale a compoziției și, de asemenea, scad în timp fluxurile conjugate. Conform ecuației (2.53), entropia sistemului crește în timp, însă, pe măsură ce se apropie de echilibru, în același interval de timp elementar, dt, creșterea elementară a entropiei, dS, este din ce în ce mai mică. În consecință, producția de entropie, P, scade cu cît sistemul înaintează spre starea de echilibru, adică $dP/dt < 0$ (v. fig. 4.1).

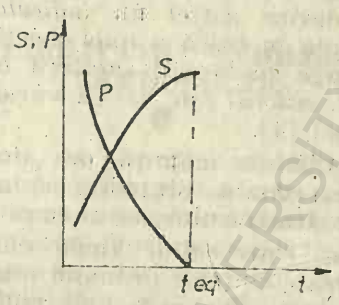


Fig.4.1.

Cînd forțele termodinamice devin nule ($X_i=0$) entropia sistemului izolat a atins valoarea maximă, S_{max}, iar producția de entropie conform condiției (2.35) devine nulă, $P = 0$.

Însă de îndată ce forțele X_i sînt zero, sistemul a atins starea de echilibru termodinamic. Rezultă că, echilibrul termodinamic este atins numai în sisteme izolate, cînd $X_i = 0$, și acestea sînt caracterizate prin entropie maximă și producție de entropie zero.

Funcțiile termodinamice care pe parcursul desfășurării proceselor ireversibile variază continuu și univoc iar la starea de echilibru sau la starea staționară ating o valoare extremă se numesc potențiale termodinamice. Rezultă că extremul unui potențial termodinamic definește starea de atracție, este deci un atractor spre care tinde în mod spontan orice sistem.

Deci, în cazul sistemelor izolate, atît entropia, cît și producția de entropie pot juca rolul unor potențiale termodinamice. Într-adevăr, din condiția (2.53), pentru un sistem izolat în care se mai realizează încă procese

ireversibile rezultă:

$$dS > 0 \text{ și } dP < 0 \qquad (4.8)$$

Inegalitățile (4.8) exprimă criteriul de evoluție a unui sistem termodinamic izolat, adică creșterea entropiei în timp într-un sistem izolat indică o evoluție spontană a sistemului (v. fig. 4.1).

Entropia devine astfel un *indicator de evoluție* și exprimă existența în fizică a unei săgeți a timpului [4]. Timpul se scurge în sensul creșterii entropiei. *Pentru un sistem izolat, viitorul este dat de sensul în care entropia crește* (Prigogine) [4].

În 1865, Clausius enunță cele două principii ale termodinamicii printr-o formulare cosmologică [4, 28]:

I. Energia Universului este constantă.

II. Entropia Universului tinde către un maxim.

Veridicitatea enunțului primului principiu nu admite nici un comentariu. Energia universului este un *dat*. În ceea ce privește enunțul principiului al II-lea există obiecții serioase, deoarece Universul este infinit. Totuși, s-a arătat mai sus că la energie constantă și volum constant (sistem izolat), datorită ireversibilității transformărilor naturale, entropia crește. Cît de repede atinge maximul depinde de volumul sistemului și de natura transformărilor. Tendința tuturor formelor de energie ordonată (chimică, radiantă, electrică, mecanică, etc.) de a se transforma în energie dezordonată (termică) duce la mărirea entropiei sistemului luat în ansamblu.

Biosfera nu este un sistem izolat, dar este un sistem finit. Dacă, pentru început, facem abstracție de fluxul de energie radiantă primit de la Soare, datorită degradării energiei ordonate din biosferă, în speță a energiei chimice (combustibili solizi, petrol, gaze naturale) în energie termică, ne putem aștepta, în viitor, la o epuizare a acesteia. Însă, biosfera este un sistem închis, primind mereu energie radiantă de la Soare. Datorită, în special reacțiilor de fotosinteză, conform relației (2.11), variația globală a entropiei biosferei crește în timp, dar neatingînd practic niciodată valoarea maximă. Deci,

$$dS_g/dt = d_i S/dt + d_i S_m/dt > 0$$

Această inegalitate demonstrează cu prisosință că creșterea entropiei nu este valabilă numai pentru sisteme izolate dar și pentru ansamblul format din sistem și mediul înconjurător. Însă, în timp ce, în sisteme izolate, entropia atinge un maxim, iar $P = 0$, în sisteme închise sau deschise, entropia nu atinge niciodată valoarea maximă, deci starea de echilibru termodinamic nu se realizează [29].

4.2. STABILITATEA ECHILIBRULUI TERMODINAMIC

În continuare, să discutăm stabilitatea echilibrului termodinamic la perturbațiile externe și la fluctuațiile moleculare care apar în interiorul sistemului.

Mai întîi să facem cîteva precizări foarte importante. Fluctuațiile interne sînt întîmplătoare; apar și dispar în interiorul sistemului independent de mediul înconjurător, deci sînt obiective. Timpul de viață al acestora este extrem de scurt. În schimb, perturbațiile, de cele mai multe ori, sînt introduse din afara sistemului. Natura și amplitudinea acestora depind de alegerea experimentatorului și, din acest motiv, perturbațiile sînt subiective. Timpul de acțiune a unei perturbații asupra sistemului se consideră, de asemenea, extrem de scurt. În caz contrar, perturbația s-ar confunda cu un gradient. Desigur sînt și perturbații naturale, deci obiective.

Pentru a înțelege mai bine influența fluctuațiilor sau a perturbațiilor asupra stabilității echilibrului termodinamic, să reprezentăm entropia și producția de entropie în funcție de un parametru intensiv, a_i, care determină starea de echilibru termodinamic (temperatură, concentrație etc.) [fig. 4.2].

Se constată că, o dată cu variația parametrului a_i către valoarea corespunzătoare stării de echilibru ($a_{i_{eq}}$), entropia crește pînă cînd atinge valoarea maximă, în timp ce producția de entropie scade pînă la zero (fig. 4.2).

În capitolul 1 am văzut cum, în starea de echilibru termodinamic, reversibilitatea transformărilor se realizează în mod natural, de la sine. Reversibilitatea, în acest caz, se datorește fluctuațiilor moleculare din inte-

riorul sistemului. Deci, din punct de vedere statistic, echilibrul termodinamic este un echilibru dinamic, care constă dintr-o echilibrare statistică a proceselor ce decurg în ambele sensuri față de starea de echilibru. Orice fluctuație sau perturbație, δa_i, a parametrului a_i (de exemplu,

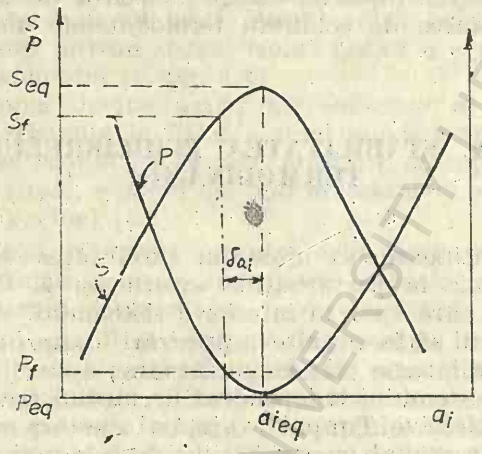


Fig. 4.2

a concentrației) de la valoarea corespunzătoare stării de echilibru (a_{ieq}) face ca entropia să scadă iar producția de entropie să crească. Astfel:

$$S_f - S_{eq} = \delta S < 0\,; \quad P_f - P_{eq} = \delta P > 0 \qquad (4.9)$$

Inegalitățile (4.9) constituie condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic. Într-adevăr, inegalitățile (4.9) exprimă faptul că evoluția unui sistem, pornind din starea de echilibru, datorită fluctuațiilor sau a perturbațiilor, este imposibilă, deoarece aceste inegalități vin în contradicție cu inegalitățile (4.8) care constituie criteriul de evoluție către starea de echilibru [18, 24, 25, 30].

Inegalitățile (4.9) nu se referă numai la fluctuații sau perturbații infinitezimale, ci și la fluctuații sau perturbații de amplitudine finită, adică:

$$S_f - S_{eq} = \Delta S < 0\,; \quad P_f - P_{eq} > 0 \qquad (4.10)$$

Dacă, pentru deviații infinitezimale ale parametrului, a_i, putem dezvolta în serie funcția S_f, în jurul echilibrului :

$$S_f = S_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{a_{ieq}} (a_i - a_{ieq}) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 S}{\partial a_j \, \partial a_k}\right) (a_j - a_{jeq}) \; (a_k - a_{keq}) + \ldots . \tag{4.11}$$

sau,

$$S_f - S_{eq} = (\partial S)_{eq} + \frac{1}{2} (\partial^2 S)_{eq} + \ldots . < 0 \tag{4.12}$$

Deoarece, la echilibru, entropia, S, este maximă, rezultă că $(\partial S/\partial a_i)_{a_{ieq}} = 0$ pentru toți i, deci $(\partial S)_{eq} = 0$. De unde :

$$(\partial^2 S)_{eq} < 0 \tag{4.13}$$

Inegalitatea (4.13) constituie condiția de stabilitate a echilibrului termodinamic [24].

În continuare să analizăm pe scurt stabilitatea echilibrului chimic.

În acest scop să considerăm că în sistem are loc o singură reacție și că sistemul este omogen din punct de vedere al compoziției și al temperaturii.

Condiția necesară și suficientă pentru ca sistemul să fie în echilibru chimic este ca afinitatea să fie nulă, $\mathcal{A}_{eq} = 0$.

În urma unei perturbații, d ξ, a gradului de avansare ξ, afinitatea în starea perturbată, dacă ne limităm la termenul de ordinul unu, se poate scrie sub forma :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_{eq} + \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{eq} \delta\xi = \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{eq} \delta\xi \tag{4.14}$$

În aceste condiții, sursa de entropie redată de ecuația (4.5) devine :

$$T\left(\frac{\mathrm{d}_i s}{\mathrm{d}t}\right) = \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{eq} v \, \delta\xi \geqslant 0 \tag{4.15}$$

Dar, $v = \mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$ și aceasta scade cu cît reacția înaintează spre starea de echilibru. Aceasta înseamnă că, pentru același interval de timp, $\mathrm{d}t$, variația elementară a gradului de avansare, $\mathrm{d}\xi$, este din ce în ce mai mică. Introducînd expresia vitezei de reacție în ecuația (4.15) se obține:

$$T\mathrm{d}_t s = \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{eq} \mathrm{d}\xi\, \delta\xi \geqslant 0 \qquad (4.16)$$

Conform principiului lui Le Châtelier, orice perturbație a stării de echilibru antrenează apariția unui proces opus, care tinde să o restabilească. De aici rezultă că

$$\mathrm{d}\xi\, \delta\xi < 0 \qquad (4.17)$$

adică evoluția $\mathrm{d}\xi$ consecutivă perturbației $\delta\xi$ trebuie să fie de sens opus. Luînd în considerație relația (4.17), din ecuația (4.16) rezultă forma explicită a criteriului de stabilitate a echilibrului chimic [30].

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{eq} \leqslant 0 \qquad (4.18)$$

Prin urmare, în cazul sistemelor izolate, care se găsesc în starea de echilibru termodinamic, orice fluctuație care apare în interiorul sistemului regresează.

De asemenea, perturbațiile externe nu au nici o influență asupra stabilității echilibrului. În astfel de sisteme nimic nu se mai poate întîmpla cu consecințe asupra comportării ulterioare a sistemului.

BCU IAȘI / CENTRUL DE RESURSE LIBRE

5. SISTEME TERMODINAMICE ÎNCHISE ȘI DESCHISE

5.1. TEOREMA PRODUCȚIEI MINIME DE ENTROPIE

Atunci cînd un sistem este supus unor forțe termodinamice slabe, acesta este puțin îndepărtat de la starea de echilibru. În acest caz este de presupus că între forțe și fluxuri există o dependență liniară, dependență dată de ecuațiile fenomenologice (3.8):

$$J_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j; \qquad i = 1,2, \ldots, n$$

Ori de cîte ori sînt valabile ecuațiile (3.8) înseamnă că ne situăm în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile. De asemenea, în domeniul liniar matricea coeficienților fenomenologici este simetrică, adică, conform ecuației (3.13):

$$L_{ij} = L_{ji}; \quad i \neq j$$

După cum s-a analizat (v. cap. 3), o forță termodinamică primară care se menține constantă dă naștere altor forțe induse, ce acționează în interiorul sistemului. Aceste forțe induse, inițial mai mari, scad în timp, pînă cînd ating o valoare constantă. De asemenea, fluxurile termodinamice conjugate și cuplate ating o valoare constantă sau unele chiar devin nule. Cînd forțele și fluxurile termodinamice rămîn constante în timp, sistemul a atins starea staționară (fig. 5.1).

Inițial, cînd forțele termodinamice induse sînt mari, producția de entropie este mare. O dată cu scăderea forțelor termodinamice induse scade și producția de entropie pînă ce sistemul atinge starea staționară, cînd pro-

ducția de entropie este constantă și minimă, independentă de timp (fig. 5.1). Deci,

$$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \leqslant 0; \qquad (= 0 \text{ la starea staționară}) \qquad (5.1)$$

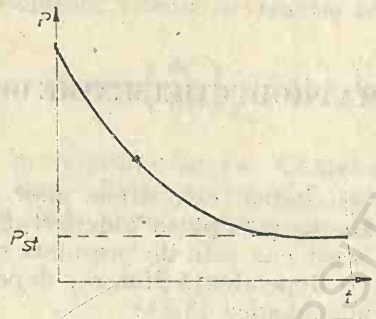


Fig. 5.1.

Teorema producției minime de entropie a fost enunțată pentru prima dată de I. Prigogine (1945) și arată că, în domeniul liniar, tendința tuturor sistemelor termodinamice este de a evolua către starea staționară, unde producția de entropie este minimă, compatibilă cu condițiile la limită impuse [31]. Deci,

$$P_{st} = minim \qquad (5.2)$$

Se vede că, în absența forțelor primare, sistemul ar tinde spre starea de echilibru. Cum condiția la limită nu permite sistemului să ajungă la starea de echilibru, acesta se îndreaptă spre o stare în care producția de entropie este minimă, adică spre o stare care este cît mai aproape de echilibru, starea staționară.

Pentru demonstrarea teoremei se ia în considerație condiția (2.53) [24, 25]:

$$P = V \sum_i J_i X_i$$

sub forma diferențialelor parțiale ale producției de entropie:

$$\mathrm{d}P = V \sum_i J_i \mathrm{d}X_i + V \sum_i X_i \mathrm{d}J_i \qquad (5.3)$$

Notăm :

$$d_X P = V \sum_i J_i \mathrm{d}X_i ; \; \mathrm{d}_J P = V \sum_i X_i \mathrm{d}J_i \qquad (5.4)$$

Cu ecuațiile (5.4), egalitatea (5.3) devine :

$$\mathrm{d}P = \mathrm{d}_X P + \mathrm{d}_J P \qquad (5.5)$$

Luînd în considerație ecuațiile fenomenologice (3.8) și relațiile lui Onsager (3.13), din ecuația (5.4) se obține :

$$\mathrm{d}_X P = V \sum_i J_i \mathrm{d}X_i = V \sum_i \sum_j L_{ij} X_j \mathrm{d}X_i =$$

$$= V \sum_i \sum_j L_{ji} X_j \mathrm{d}X_i = V \sum_j X_j \mathrm{d} \left(\sum_i L_{ji} X_i \right) =$$

$$= V \sum_j X_j \mathrm{d}J_j = \mathrm{d}_J P$$

Deci, pentru domeniul liniar, avem :

$$\mathrm{d}_X P = \mathrm{d}_J P \qquad (5.6)$$

Ținînd seamă de ecuația (5.6), egalitatea (5.5) ia forma :

$$\mathrm{d}P = 2 \, \mathrm{d}_X P = 2 \, \mathrm{d}_J P \qquad (5.7)$$

Considerînd că în sistem au loc numai reacții chimice, deci că sistemul are compoziție uniformă și temperatură uniformă, forța și fluxul termodinamic, conform ecuațiilor (2.50) și (2.51), sînt :

$$X_\rho = \frac{1}{T} \mathcal{A}_\rho ; J_\rho = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \qquad (5.8)$$

Conform ecuației (5.4), avem :

$$\mathrm{d}_X P = V \sum_\rho J_\rho \mathrm{d}X_\rho \qquad (5.9)$$

Ținînd seamă de expresia afinității (2.41), diferențiala dX_ρ este :

$$dX_\rho = -\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{c} \nu_{i\rho}\, d\mu_i \qquad (5.10)$$

Înlocuind (5.10) în (5.9), se obține :

$$d_x P = V \sum_{\rho=1}^{r} J_\rho \left(-\frac{1}{T}\sum_i \nu_{i\rho}\, d\mu_i\right) =$$

$$= V \sum_\rho \frac{1}{V}\frac{d\xi_\rho}{dt}\left(-\frac{1}{T}\sum_i \nu_{i\rho}\, d\mu_i\right) =$$

$$= -\frac{1}{T}\sum_\rho \sum_i \frac{d\xi_\rho}{dt}\nu_{i\rho}\, d\mu_i = -$$

$$= -\frac{1}{T}\sum_i \left(\sum_\rho \frac{d\xi_\rho}{dt}\nu_{i\rho}\right) d\mu_i \qquad (5.11)$$

Luînd în considerație ecuația (2.33) ; egalitatea (5.11) ia forma :

$$d_x P = -\frac{1}{T}\sum_i \frac{dn_i}{dt}\, d\mu_i \qquad (5.12)$$

Variația potențialului chimic a componentului i în cele r reacții este dată de diferențiala :

$$d\mu_i = \sum_{\rho=1}^{r} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_\rho}\, dn_\rho \qquad (5.13)$$

Înmulțind și împărțind ecuația (5.13) cu dt și înlocuind în ecuația (5.12), rezultă :

$$d_x P = -\frac{1}{T}\sum_i \frac{dn_i}{dt}\sum_\rho \frac{\partial \mu_i}{\partial n_\rho}\cdot\frac{dn_\rho}{dt}\, dt$$

iar

$$d_x P = -\frac{1}{T}\sum_i \sum_\rho \frac{\partial \mu_i}{\partial n_\rho}\cdot\frac{dn_i}{dt}\cdot\frac{dn_\rho}{dt}\cdot dt \qquad (5.14)$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Conform condiției de stabilitate Gibbs—Duhem, sistemul rămîne stabil în raport cu procesul de difuzie, deoarece forma pătratică din ecuația (5.14) este pozitivă, adică [18, 24]:

$$\sum_i \sum_\rho \frac{\partial \mu_i}{\partial n_\rho} \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\mathrm{d}n_\rho}{\mathrm{d}t} \geqslant 0 \, ; i = 1,2, \ldots c \qquad (5.15)$$

Cu (5.15), ecuația (5.14) devine:

$$d_x P \leqslant 0 \qquad (5.16)$$

Luînd în considerație ecuația (5.7), teorema lui Prigogine este demonstrată. Deci,

$\mathrm{d}P \leqslant 0$ sau $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \leqslant 0$ ($= 0$ la starea staționară) (5.17)

Deoarece egalitatea (5.7) este adevărată numai în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile, rezultă că teorema producției minime de entropie a lui Prigogine dată de ecuația (5.17) este valabilă numai în acest domeniu.

Totuși pentru obținerea inegalității (5.16) nu s-a folosit nici o relație valabilă numai în cazul domeniului liniar. De aici rezultă că relația (5.16) are o valabilitate mai generală decît (5.17) [25].

Într-adevăr, inegalitatea (5.16) este valabilă atît în domeniul liniar cît și în cel neliniar al termodinamicii proceselor ireversibile.

Prin urmare, evoluția temporală a sistemelor este dată de:

$$\mathrm{d}_x P \leqslant 0 \qquad (5.18)$$

Cazul limită de egalitate se realizează numai la starea staționară, dacă există. În domeniul liniar, întotdeauna, la starea staționară, $\mathrm{d}_x P/\mathrm{d}t = 0$. În domeniul neliniar, așa cum vom vedea, egalitatea se realizează numai cînd starea staționară este stabilă.

Inegalitatea (5.18) exprimă forma generală a criteriului de evoluție dat de Glansdorff și Prigogine (1954) și arată că variația forțelor termodinamice din interiorul sistemului, întotdeauna, se modifică astfel încît producția

de entropie a sistemului să fie cît mai mică [32] (Se înțelege că constrîngerile pe frontieră rămîn constante). Acest criteriu este îndeplinit indiferent de natura relațiilor care există între fluxuri și forțe (liniare sau neliniare). Din cauza gradului înalt de generalizare, acesta a fost numit *criteriul universal al evoluției*.

5.2. STABILITATEA STĂRII STAȚIONARE IN DOMENIUL LINIAR

În cele ce urmează se studiază stabilitatea stării staționare la perturbații sau fluctuații în cazul cînd sînt valabile ecuațiile fenomenologice (3.8) și ecuația Onsager (ec. 3.13), deci în domeniul liniar, unde guvernează teorema producției minime de entropie. În acest scop să reprezentăm producția de entropie în funcție de un parametru intensiv, a_i, ce determină starea staționară (fig. 5.2).

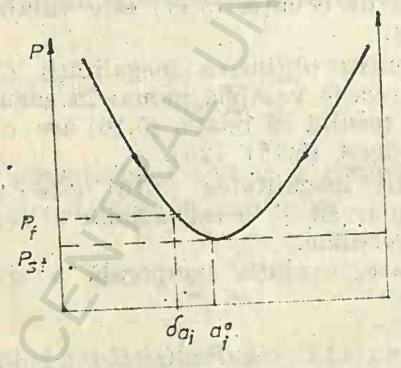


Fig. 5.2.

Orice perturbație sau fluctuație δa_i a unuia dintre parametri de la valoarea corespunzătoare stării staționare a_i^0 îndepărtează sistemul de la starea staționară și deci, în starea perturbată, sistemul va produce mai multă entropie. În consecință,

$$P_f - P_{st} = \delta P > 0 \qquad (5.19)$$

Deşi inegalitatea (5.19) este evidentă, aceasta poate fi dovedită şi prin consideraţii cantitative. În acest scop să notăm cu X_i^0 forţa termodinamică corespunzătoare stării staţionare şi cu δX_i abaterea de la starea staţionară, abatere datorită fluctuaţiilor sau a perturbaţiilor. Deci, forţa termodinamică în stare perturbată este :

$$X_i = X_i^0 + \delta X_i \tag{5.20}$$

Luînd în consideraţie ecuaţiile fenomenologice (3.8) şi ecuaţia (5.20), inegalitatea (5.19) devine :

$$\delta P = V \Sigma \left[L_{ij} (X_i^0 + \delta X_i)(X_j^0 + \delta X_j) - L_{ij} X_i^0 X_j^0 \right]$$

sau

$$\delta P = V \Sigma \left[L_{ij} X_i^0 \delta X_j + L_{ij} X_j^0 \delta X_i + L_{ij} \delta X_i \delta X_j \right] \tag{5.21}$$

Deoarece, în starea staţionară, producţia de entropie este minimă,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right)_{X_i = X_i^0} = 0 \tag{5.22}$$

Rezultă

$$\Sigma \left[L_{ij} X_i^0 \delta X_j + L_{ij} X_j^0 \delta X_i \right] = 0 \tag{5.23}$$

Întrucît pentru orice $X_i \neq 0$ avem

$$P = V \Sigma L_{ij} X_i X_j > 0 \tag{5.24}$$

rezultă că şi inegalitatea de mai jos este îndeplinită [25] :

$$\delta P = V \Sigma L_{ij} \delta X_i \delta X_j > 0 \tag{5.25}$$

ceea ce dovedeşte veridicitatea inegalităţii (5.19).

Întotdeauna, la o abatere de la starea staţionară, producţia de entropie creşte :

$$P_f = P_{st} + \delta P > P_{st} \tag{5.26}$$

Inegalitatea (5.19) constituie criteriul de stabilitate a stării staționare în domeniul liniar și exprimă faptul că evoluția unui sistem datorită perturbațiilor sau a fluctuațiilor, pornind de la starea staționară, este imposibilă, deoarece intră în contradicție cu inegalitatea (5.17) care exprimă tocmai criteriul de evoluție către starea staționară, unde producția de entropie este minimă. Rezultă că, în domeniul liniar, fluctuațiile sau perturbațiile regresează, nu se pot amplifica. Desigur, pentru domeniul liniar în afară de inegalitatea (5.19) întotdeauna este valabilă și inegalitatea

$$\delta_X P > 0 \qquad (5.27)$$

care constituie un criteriu universal al stabilității stării staționare, valabil atît pentru domeniul liniar cît și pentru domeniul neliniar [30]. Într-adevăr, inegalitatea (5.27) exprimă că evoluția unui sistem, datorită perturbațiilor sau a fluctuațiilor, pornind de la starea staționară, este imposibilă deoarece vine în contradicție cu inegalitatea (5.18) care constituie criteriul universal al evoluției. Se constată că, pentru domeniul liniar, inegalitatea (5.18) exprimă tot teorema producției minime de entropie. Astfel, această teoremă garantează stabilitatea stărilor staționare din domeniul liniar. În acest caz, producția de entropie joacă rolul unui potențial termodinamic, după cum entropia sau producția de entropie, pentru sisteme izolate, constituie potențiale termodinamice. După Prigogine, *ori de cîte ori se poate defini un potențial, descriem o lume stabilă, în care sistemele urmează o evoluție care le conduce spre o situație statistică definitivă* [4]. În vecinătatea echilibrului termodinamic, sistemele se *adaptează* constrîngerilor impuse [30] în scopul atingerii unei stări în care producția de entropie este minimă. Atît sistemele izolate cît și sistemele supuse unor forțe termodinamice slabe sînt *imune* la fluctuații sau la perturbații [4].

Din această analiză rezultă că *în domeniul liniar este imposibilă apariția ordinii.* Atît timp cît starea staționară este stabilă, sistemul nu poate evolua, datorită perturbațiilor sau a fluctuațiilor, către structuri ordonate spațial sau temporal.

5.3. STABILITATEA STĂRII STAȚIONARE ÎN DOMENIUL NELINIAR

În continuare se studiază influența perturbațiilor sau a fluctuațiilor asupra stabilității stării staționare atunci cînd sistemul se găsește departe de echilibrul termodinamic deci cînd constrîngerile pe frontieră sînt mari. În astfel de condiții, ecuațiile fenomenologice și ecuațiile lui Onsager nu mai sînt valabile.

În domeniul neliniar, după cum se va vedea, în funcție de structura internă a sistemului, starea staționară rămîne sau nu stabilă la influența perturbațiilor sau a fluctuațiilor.

Variația producției de entropie este determinată de abaterea forței termodinamice de la valoarea corespunzătoare stării staționare datorită fluctuațiilor, conform ecuației (5.20).

Modificarea forței termodinamice atrage după sine modificarea fluxului:

$$J_i = J_i^0 + \delta J_i \tag{5.28}$$

În consecință:

$$\delta_x P = V \sum_i (J_i^0 + \delta J_i)\, \delta X_i =$$

$$= V \sum_i J_i^0\, \delta X_i + V \sum_i \delta J_i\, \delta X_i \tag{5.29}$$

Din condiția de staționaritate

$$\mathrm{d}_x P = V \sum_i J_i^0\, \delta X_i = 0 \tag{5.30}$$

De unde:

$$\delta_x P = V \sum_i \delta J_i \cdot \delta X_i \tag{5.31}$$

Relația (5.31) reprezintă producția excesului de entropie care poate fi pozitivă, negativă sau nulă. În ecuația (5.31), δJ_i și δX_i sînt fluxurile și forțele *de exces* datorită fluctuațiilor sau perturbațiilor.

Luînd în considerație ecuația (5.31), pentru criteriul universal al stabilității stărilor staționare, dat de inecuația (5.27), rezultă expresia [30]:

$$\delta_x P = V \Sigma \delta J_i \, \delta X_i > 0; \quad t > t_0 \qquad (5.32)$$

Inegalitatea (5.32), în domeniul liniar, întotdeauna este satisfăcută, indiferent dacă ecuațiile cinetice care descriu evoluția temporală sînt liniare sau neliniare. *Departe de echilibrul termodinamic (domeniul neliniar), dacă ecuațiile cinetice sînt liniare, de cele mai multe ori, starea staționară este stabilă. Însă, chiar în cazurile în care starea staționară este instabilă, niciodată, sistemul nu admite oscilații periodice tip ciclu limită. Deci, astfel de sisteme în care se realizează numai procese liniare sînt incapabile de a se autoorganiza.* Dimpotrivă, în cazul sistemelor în care procesele sînt neliniare departe de echilibrul termodinamic, peste o anumită valoare critică a constrîngerilor, starea staționară poate deveni instabilă și uneori sistemul admite oscilații periodice tip ciclu limită. Cînd starea staționară este instabilă, producția excesului de entropie dată de ecuația (5.32) devine negativă. Prin urmare:

$$\delta_x P = V \Sigma \delta J_i \delta X_i < 0; \quad (t > t_0) \qquad (5.33)$$

Figura (5.3) redă sugestiv comportarea unui astfel de sistem supus constrîngerilor. În acest scop pe ordonată se ia o variabilă de compoziție ρ_i (un parametru de răspuns)

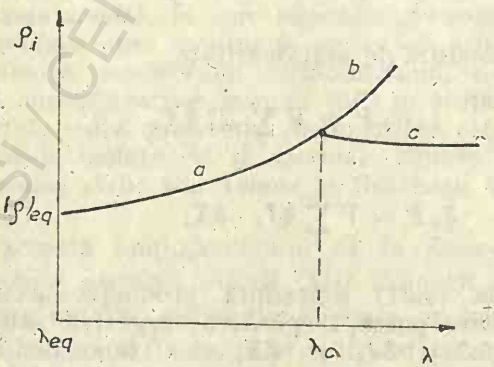


Fig. 5.3.

iar pe abscisă constrîngerea λ (parametrul de constrîngere ca : debitul total de alimentare, concentraţia unuia dintre reactanţi la intrarea în sistem etc.).

O dată cu creşterea constrîngerii, λ, se modifică şi variabilele de compoziţie, ρ_i. În acord cu condiţia de stabilitate (5.32), starea staţionară rămîne stabilă pînă ce constrîngerea, λ, a atins valoarea critică, λ_c. La valoarea critică, λ_c, producţia excesului de entropie devine egală cu zero [18]. Deci,

$$\delta_X P_{(\lambda_c)} = V \Sigma \delta J_i \delta X_i = 0 \qquad (t > t_0) \qquad (5.34)$$

Egalitatea (5.34) corespunde stării stabilităţii marginale. Această egalitate face posibilă calcularea valorilor constrîngerilor, λ, pentru care starea staţionară devine instabilă (v. cap. 7). Peste această valoare critică începe domeniul neliniar al termodinamicii proceselor ireversibile, iar stările staţionare, pentru $\lambda > \lambda_c$, devin instabile (ramura *b*). Acum, orice fluctuaţie sau perturbaţie obligă sistemul să evolueze departe de această ramură *b*. În funcţie de structura internă a sistemului, acesta poate evolua către o structură ordonată temporal sau spaţial (ramura *c*) sau poate exploda. Astfel de sisteme care evoluează către structuri ordonate se numesc sisteme cu autoorganizare.

Sistemele cu autoorganizare sînt caracterizate prin oscilaţii periodice ale anumitor observabile (parametri de răspuns), ca, de exemplu, concentraţia unei specii din interiorul sistemului. De aici rezultă că, pentru sistemele capabile de a se organiza, ciclul limită reprezintă un atractor către care evoluează aceste sisteme, aşa cum starea de echilibru este un atractor pentru sistemele izolate sau starea staţionară pentru sistemele care nu se află departe de echilibrul termodinamic. În cazul sistemelor cu autoorganizare există o coerenţă perfectă între părţile constituente ale sistemului.

În concluzie, dacă ne situăm cu constrîngerile pe ramura *a* (domeniul liniar), perturbaţiile sau fluctuaţiile nu au nici o influenţă asupra stabilităţii stării staţionare. Dimpotrivă, la mare distanţă de echilibrul termodinamic, dincolo de bifurcaţie ($\lambda = \lambda_c$), stările staţionare de pe ramura *b* sînt instabile şi acelaşi sistem, în prezenţa fluc-

tuațiilor, este obligat să se *restructureze* ca răspuns la constrîngerile mari ce-i sînt impuse. Această remarcă scoate deosebit de bine în evidență faptul că ordinea temporală sau spațială apare departe de echilibrul termodinamic [30].

În continuare se dă un exemplu de reacție pentru care $\delta_X P > 0$ și un alt exemplu de reacție pentru care $\delta_X P < 0$.

Desigur, pentru sistemele în care au loc numai reacții chimice, expresia producției excesului de entropie este :

$$\delta_X P = V \Sigma \delta J_i \, \delta X_i = \frac{1}{T} V \Sigma \, \delta v_i \, \delta \mathcal{A}_i \qquad (5.35)$$

a) $A + X \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} C + D$

Fluxul termodinamic J (viteza de reacție) conform ecuației (3.2) este :

$$J = v = k^+ c_A c_X - k^- c_C c_D \qquad (5.36)$$

Forța termodinamică, conform ecuației (3.4), devine :

$$\frac{\mathcal{A}}{T} = \frac{RT}{T} \ln \frac{k^+ c_A c_X}{k^- c_C c_D} \qquad (5.37)$$

Se presupune o perturbație a concentrației reactantului X în jurul valorii corespunzătoare stării staționare, c_X^0. În acest caz, fluxurile și forțele de exces sînt [18,24] :

$$\delta v = k^+ c_A \, \delta_{cX} \qquad (5.38)$$

respectiv

$$\frac{\delta \mathcal{A}}{T} = R \frac{c_A \, \delta c_X}{c_X c_A} = R \frac{\delta c_X}{c_X^0} \qquad (5.39)$$

Introducînd expresiile (5.38) și (5.39) în ecuația (5.35), obținem :

$$\delta_X P = V R k^+ \frac{c_A}{c_X^0} (\delta c_X)^2 > 0 \qquad (5.40)$$

Producția excesului de entropie fiind pozitivă rezultă că reacțiile de tipul *a* tind să stabilizeze starea staționară.

În exemplul următor se consideră că reactantul X are proprietăți autocatalitice. În acest caz, reacția de mai sus devine:

$$b)\ A + X \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} 2X$$

Viteza de reacție este dată de expresia:

$$v = k^+ c_A c_X - k^- c_X^2 \tag{5.41}$$

iar afinitatea este:

$$\frac{\mathcal{A}}{T} = \frac{RT}{T} \ln \frac{k^+ c_A}{k^- c_X} \tag{5.42}$$

Din nou, se presupune o perturbație a concentrației reactantului X în jurul concentrației stării staționare c_X^0. Astfel:

$$\delta v = (k^+ c_A - 2k^- c_X^0)\ \delta c_X \tag{5.43}$$

și

$$\frac{\delta \mathcal{A}}{T} = -R \frac{\delta c_X}{c_X^0} \tag{5.44}$$

Cu ecuațiile (5.43) și (5.44), producția excesului de entropie devine:

$$\delta_X P = -\frac{V R}{c_X^0} (k^+ c_A - 2\ k^- c_X^0)(\delta c_X)^2 \tag{5.45}$$

Se observă că, în anumite condiții (de exemplu $k^+ > k^-$), expresia (5.45) devine negativă. Rezultă că astfel de reacții autocatalitice aduc contribuții negative la producția excesului de entropie și, în consecință, starea staționară devine instabilă în prezența fluctuațiilor sau perturbațiilor.

Astăzi este cunoscut faptul că în sistemele biologice există reacții autocatalitice de tipul *b*, ca, de exemplu, reacția de replicare a ADN-lui.

De asemenea, reacţii care aduc contribuţii negative la producţia excesului de entropie sînt reacţiile ce se realizează prin cataliză încrucişată.

În acest caz, două specii intermediare, care iau parte la două reacţii diferite, în acelaşi sistem, îşi catalizează sinteza reciproc.

De exemplu :

$$X + Y \rightarrow 2X$$

$$A + X \rightarrow Y + B$$

Este evident că o singură reacţie autocatalitică dintr-o reţea de reacţii nu poate produce o instabilitate a stării staţionare. În cazul sistemelor biologice, numărul reacţiilor autocatalitice, a reacţiilor prin cataliză încrucişată şi a altor reacţii (v. cap. 6.3) este destul de mare şi, din această cauză, producţia excesului de entropie este mereu negativă, iar speciile biochimice realizează oscilaţii periodice de tip ciclu limită. Iată cum teoria termodinamicii proceselor ireversibile neliniare face posibilă înţelegerea ordinii ce guvernează sistemele biologice.

5.4. ECUAŢIA DISIPAŢIEI ROSS-HUNT-HUNT

Recent (1988), Ross şi colaboratorii [26] au obţinut expresia ecuaţiei disipaţiei din variaţia în timp a energiei libere Gibbs. În cele ce urmează se dă calea de obţinere a ecuaţiei disipaţiei.

S-a văzut că, pentru un sistem format din c componente, în care au loc r reacţii cuplate, ecuaţia stoechiometrică este redată prin ecuaţia (2.29), variaţia numărului de moli ai componentului i în cele r reacţii este dată de ecuaţia (2.33), iar afinitatea reacţiei ρ este dată de ecuaţia (2.41).

Variaţia energiei libere Gibbs exprimată în funcţie de afinitatea globală a sistemului reactant este (Prigogine, Vîlcu) [16, 21] :

$$\mathrm{d}G = -\sum_{\rho=1}^{r} \mathcal{A}_\rho \, \mathrm{d}\xi_\rho \qquad (5.46)$$

Dacă cele r reacţii date de ecuaţia (2.29) sînt opuse, atunci viteza reacţiei ρ (efectivă) din volumul V, conform ecuaţiilor (2.32) şi (3.2) este :

$$v_\rho = \mathrm{d}\xi_\rho/\mathrm{d}t = v_\rho^+ - v_\rho^- \qquad (1 \leqslant \rho \leqslant r) \qquad (5.47)$$

Pe de altă parte, afinitatea reacţiei opuse ρ, conform ecuaţiei (3.4), este :

$$\mathcal{A}_\rho = RT \ln (v_\rho^+/v_\rho^-) \qquad (5.48)$$

Împărţind ecuaţia (5.46) prin variaţia elementară $\mathrm{d}t$ se obţine :

$$\mathrm{d}G/\mathrm{d}t = -\sum_{\rho=1}^{r} \mathcal{A}_\rho \, (\mathrm{d}\xi_\rho/\mathrm{d}t) \qquad (5.49)$$

Luînd în consideraţie relaţiile (5.47) şi (5.48), ecuaţia (5.49) devine :

$$\mathrm{d}G/\mathrm{d}t = -\sum_{\rho=1}^{r} [RT \ln (v_\rho^+/v_\rho^-)] \, (v_\rho^+ - v_\rho^-) \qquad (5.50)$$

Ecuaţia (5.50) reprezintă expresia disipaţiei totale în unitatea de timp, în întregul volum al sistemului, V, dată de Ross şi colaboratorii (1988). Se observă că, şi în (5.50), ca şi în expresiile (3.54) sau (4.7) obţinute de şcoala de la Bruxelles, fiecare termen este dat de produsul dintre o forţă termodinamică şi un flux termodinamic.

Ecuaţia disipaţiei totale (v. ec. 5. 50) are aceeaşi structură ca şi ecuaţia care exprimă teorema H a lui Boltzmann (v. ec. 1. 18). Condiţia $\mathrm{d}G/\mathrm{d}t < 0$ se realizează întotdeauna fie că $v_\rho^+ > v_\rho^-$, fie că $v_\rho^+ < v_\rho^-$. Întrucît G este o funcţie de minim şi $\mathrm{d}G/\mathrm{d}t < 0$, rezultă că G este o funcţie Lyapounov şi ecuaţia (5.50) ne furnizează un criteriu de evoluţie pentru dinamica unui sistem.

La echilibru $\mathrm{d}G = 0$ şi $v_\rho^+ = v_\rho^-$. Aceleaşi rezultate se obţin din expresia disipaţiei (4.7).

În concluzie, atît teorema H a lui Boltzmann (1.18) cît şi expresia disipaţiei (4.7) obţinută de şcoala de la Bruxelles sau ecuaţia disipaţiei (5.50) obţinută de Ross arată că un sistem izolat care nu este supus la nici o cons-

trîngere evoluează către starea de echilibru unde disipaţia este zero iar entropia maximă. Desigur, dacă sistemul este supus unor constrîngeri, atunci acesta atinge o stare staţionară în care disipaţia este constantă sau, dincolo de o valoare critică a constrîngerii, dacă structura internă a sistemului permite, acesta evoluează către o traiectorie tip ciclu limită ce caracterizează un sistem cu autoorganizare. În această stare de autoorganizare, sistemul fiind supus unor constrîngeri constante, va fi caracterizat prin producţia de entropie în unitatea de timp sau prin producţia de entropie medie sau prin disipaţia globală în unitatea de timp (v. paragraful 9.4).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY

6 EVOLUȚIA TEMPORALĂ A SISTEMELOR CHIMICE

6.1. ECUAȚII CINETICE

Din nou vom considera un sistem în care, de data aceasta, are loc o singură reacție de forma generală:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots + \nu_i R_i \rightarrow \nu_{i+1} P_{i+1} + \\ + \nu_{i+2} P_{i+2} + \ldots + \nu_c P_c \qquad (6.1)$$

Evoluția temporală a concentrației reactanților $R_1, \ldots R_i$ și a produșilor $P_{i+1}, \ldots, P_c$ este descrisă de ecuația cinetică:

$$v = -\frac{1}{\nu_1}\frac{dc_{R_1}}{dt} = \ldots = -\frac{1}{\nu_i}\frac{dc_{R_i}}{dt} = \\ = \frac{1}{\nu_{i+1}}\frac{dc_{P_{i+1}}}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_c}\frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k\prod_i (c_{R_i})^{\nu_i} \qquad (6.2)$$

Să observăm că într-un sistem omogen, în care are loc o singură reacție, se realizează o scădere, respectiv o creștere, monotonă a concentrației reactanților și a produșilor de reacție. Este evident că într-un astfel de sistem nu pot apărea oscilații periodice ale concentrației speciilor chimice, deci nu poate să apară o ordine temporală. Pentru a se obține oscilații periodice ale concentrației speciilor din interiorul sistemului trebuie ca aceste specii, care se numesc *specii intermediare*, în unele reacții, să participe ca reactanți, iar în altele, în același moment, să rezulte ca produși. Cu alte cuvinte, speciile intermediare să participe simultan, dar cu viteze diferite, la mai multe reacții chimice. După cum se va arăta (v. mecanismul reacției Belousov-Zhabotinski), variația concen-

trației în timp a uneia dintre specii este funcție de prezența și activitatea altor specii.

În sistemele cu o ordine temporală, perioada de oscilație a concentrației tuturor speciilor intermediare este aceeași, doar amplitudinile sînt diferite. Rezultă că *Oscilațiile periodice dintr-un sistem omogen (bine agitat) presupun o coerență între speciile intermediare.*

Ross a făcut următoarea analogie foarte sugestivă: *Într-un sistem cinetic complex, speciile chimice intermediare sînt analoage cu atomii dintr-o moleculă, mecanismul detaliat al reacțiilor care indică o conexiune între speciile chimice este analog cu legăturile chimice dintre atomi, iar constantele de viteză sînt analoage constantelor de forță ale legăturilor dintre atomi* [*33*].

Să vedem cum se scriu ecuațiile cinetice care descriu evoluția temporală a concentrațiilor unor specii intermediare ce iau parte simultan la mai multe reacții. Pentru exemplificare, se va considera un model cunoscut sub numele de *Oregonator*, obținut din sistemul chimic oscilant real Belousov-Zhabotinski. Iată setul de reacții simultane:

$$A + Y \xrightarrow{k_1} P + X \qquad (1)$$

$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2P \qquad (2)$$

$$A + X \xrightarrow{k_3} 2X + Z \qquad (3)$$

$$2X \xrightarrow{k_4} P + A \qquad (4)$$

$$B + Z \xrightarrow{k_5} Y \qquad (5)$$

Sistemul fiind deschis, concentrațiile lui A și B care alimentează sistemul rămîn constante. Produsul de reacție P este eliminat din sistem. Speciile intermediare a căror concentrație oscilează în timp sînt X, Y și Z.

Variația în timp a concentrației speciei X care ia parte la setul de reacții de mai sus, conform ecuației (2.32), este:

$$v_\rho = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}\rho c_i}{\mathrm{d}t}; \qquad \rho = 1,2,\ldots r$$

este :

$$\frac{1}{1}\frac{\mathrm{d}_1 c_X}{\mathrm{d}t} = v_1 = k_1 c_A c_Y \Rightarrow \frac{\mathrm{d}_1 c_X}{\mathrm{d}t} = v_1 = k_1 c_A c_Y \qquad (6.3)$$

$$-\frac{1}{1}\frac{\mathrm{d}_2 c_X}{\mathrm{d}t} = v_2 = k_2 c_X c_Y \Rightarrow \frac{\mathrm{d}_2 c_X}{\mathrm{d}t} = -v_2 = -k_2 c_X c_Y \qquad (6.4)$$

$$\frac{1}{1}\frac{\mathrm{d}_3 c_X}{\mathrm{d}t} = v_3 = k_3 c_A c_X \Rightarrow \frac{\mathrm{d}_3 c_X}{\mathrm{d}t} = v_3 = k_3 c_A c_X \qquad (6.5)$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}_4 c_X}{\mathrm{d}t} = v_4 = k_4 c_X^2 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}_4 c_X}{\mathrm{d}t} = -2v_4 = -2\,k_4 c_X^2 \qquad (6.6)$$

Variația totală a concentrației speciei intermediare X și, respectiv, a celorlalte specii Y și Z este ;

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}c_X}{\mathrm{d}t} = \sum_{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho c_X}{\mathrm{d}t} = v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = \\
&= k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_3 c_A c_X - 2k_4 c_X^2 \\
&\frac{\mathrm{d}c_Y}{\mathrm{d}t} = \sum_{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho c_Y}{\mathrm{d}t} = -v_1 - v_2 + v_5 = \\
&= -k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_5 c_B c_Z \\
&\frac{\mathrm{d}c_Z}{\mathrm{d}t} = \sum_{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho c_Z}{\mathrm{d}t} = v_3 - v_5 = k_3 c_A c_X - k_5 c_B c_Z
\end{aligned}\right\} \qquad (6.7)$$

Din sistemul de ecuații diferențiale care descrie evoluția temporală a speciilor X, Y și Z se observă că, într-adevăr, în același timp, aceeași specie într-o reacție apare și în alta dispare. Între vitezele de apariție și dispariție a speciilor există o dependență. Numai astfel se poate explica coerența între speciile intermediare. De asemenea, trebuie să observăm că ecuațiile diferențiale din (6.7) sînt neliniare ; unii termeni din membrul doi sînt de ordinul doi. După cum s-a mai spus, un set de ecuații diferențiale care conține numai termeni de ordinul unu niciodată nu poate conduce la oscilații de tip ciclu limită chiar dacă sistemul se găsește departe de echilibrul tremodinamic cînd între forțe și fluxuri nu mai există relații liniare de tipul (3.8).

6.2. STUDIUL STABILITĂȚII SOLUȚIEI STĂRII STAȚIONARE A SISTEMELOR DE ECUAȚII DIFERENȚIALE NELINIARE

În capitolul precedent s-au găsit condițiile termodinamice ale stabilității stărilor staționare. În acest capitol se va studia stabilitatea soluției stării staționare a unui sistem de ecuații diferențiale neliniare prin metoda modurilor normale. Pentru început, presupunem că sistemul are o singură stare staționară.

Scrisă într-o formă compactă, evoluția temporală a unui sistem reactant cu n specii intermediare este dată de sistemul de ecuații diferențiale :

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = f_i(\{x_i\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}); \qquad \begin{matrix} i = 1, \ldots, n \\ \rho = 1, \ldots, r \end{matrix} \tag{6.8}$$

unde : $\{x_i\}$ reprezintă setul de concentrații ale speciilor intermediare $\{X_i\}$, iar $\{k_\rho\}$ setul constantelor de viteză pentru cele r reacții. Membrul drept definește complet sistemul atît prin intermediul constantelor de viteză cît și prin intermediul parametrilor de constrîngere λ_j (j ia valori de la unu pînă la numărul maxim de constrîngeri).

Soluția stării staționare a ecuației (6.8) este setul de concentrații $\{x_i^0\}$ care satisfac ecuațiile algebrice :

$$f_i(\{x_i^0\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}) = 0 \tag{6.9}$$

Putem obține informații asupra stabilității sistemului urmărind evoluția în timp a perturbațiilor în jurul stării staționare. În acest scop, funcțiile f_i ($\{x_i\}$, $\{k_\rho\}$, $\{\lambda_j\}$) pot fi dezvoltate în serie Taylor în vecinătatea stării staționare și abstracție făcînd de termenii de ordinul doi, avem :

$$f_i(\{x_i\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}) =$$

$$= f_i(\{x_i^0\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}) + \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j}\right)_0 (x_j - x_j^0) \tag{6.10}$$

Deviația în raport cu starea staționară este :

$$x_i - x_i^0 = \gamma_i \text{ cu } |\gamma_i| \ll x_i^0 \tag{6.11}$$

Luînd în considerație (6.11), (6.10) și (6.9), sistemul de ecuații diferențiale (6.8) devine un sistem liniar :

$$dx_i/dt = d\gamma_i/dt = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\gamma_j \quad ; \qquad i = 1,2,\ldots n \tag{6.12}$$

unde

$$a_{ij} = (\partial f_i/\partial x_j)_0 \tag{6.13}$$

Sistemul de ecuații diferențiale (6.12) admite soluții de forma :

$$\gamma_i(t) = \gamma_i^0 e^{\omega t} \tag{6.14}$$

Astfel de soluții sînt numite moduri normale.

Din ecuația (6.12) luînd în considerație ecuațiile (6.11) și (6.14), se obține sistemul liniar și omogen

$$\sum_j (a_{ij} - \omega\delta_{ij})\gamma_j^0 = 0 \; ; \qquad i = 1,2, \ldots , n \tag{6.15}$$

Sistemul (6.15) admite o soluție nebanală dacă

$$\det (a_{ij} - \omega\delta_{ij}) = 0 \qquad \text{cu } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \; ; \; i = j \\ 0 \; ; \; i \neq j \end{cases} \tag{6.16}$$

(Vezi aplicațiile din subcapitolele 8.1 și 9.3).

Valorile proprii, ω, ale matricei $A = [a_{ij}]$ pot fi reale sau complexe de forma :

$$\omega = \omega_r + i\omega_i \tag{6.17}$$

După valorile proprii ale matricei

$$A = [a_{ij}] \tag{6.18}$$

se deosebesc următoarele cazuri [34] :

a) Toate valorile proprii au $\omega_r < 0$ și $\omega_i = 0$; starea staționară este asimptotic stabilă. În acest caz, conform ecuației (6.14), perturbațiile sau fluctuațiile sînt amortizate. Starea staționară $\{x_i^0\}$ este un nod stabil (fig. 6.1,*a*)

b) Cel puţin o valoare proprie are $\omega_r > 0$ şi $\omega_i = 0$; starea staţionară este instabilă. Perturbaţiile, oricît de mici, se amplifică nedefinit (sistemul poate exploda).

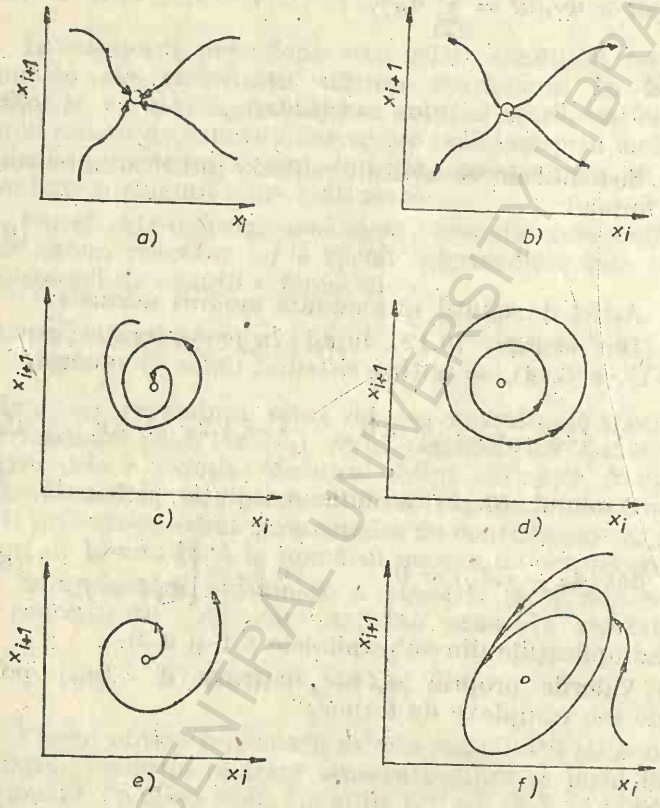


Fig. 6.1

În acest caz, starea staţionară $\{x_i^0\}$ este un nod instabil (fig. 6.1, *b*).

c) Toate valorile proprii au $\omega_r < 0$ şi cel puţin una are $\omega_i \neq 0$; starea staţionară este asimptotic stabilă. Deoarece apropierea de starea staţionară este oscilatorie, se spune că $\{x_i^0\}$ este un centru (focus) stabil (fig.6.1, *c*).

d) Cel puţin o valoare proprie are $\omega_r = 0$ şi $\omega_i \neq 0$ în timp ce celelalte au $\omega_r < 0$. Starea staţionară $\{x_i^0\}$ este

stabilă în sens Lyapounov, dar nu asimptotic stabilă. În cazul acesta, sistemul execută traiectorii închise în jurul stării staționare. Distanța traiectoriilor față de starea staționară depinde de condițiile inițiale. Fiecare traiectorie corespunde unei *stabilități marginale* (fig. 6.1,d).

e) Cel puțin o valoare proprie are $\omega_r > 0$ și $\omega_i \neq 0$. În această situație pot apărea mai multe posibilități. Traiectoriile concentrațiilor sau ale altor observabile se pot îndepărta oscilatoriu de starea staționară nedefinit (fig. 6.1, *e*), pot tinde către o altă stare staționară stabilă, pot tinde către un ciclu limită stabil (fig. 6.1, *f*) sau sistemul poate rătăci aperiodic într-un domeniu nelimitat.

Dintre toate aceste posibilități de la cazul *e* prezintă interes evoluția sistemului către structuri ordonate, caracterizate prin oscilații de tip ciclu limită.

O traiectorie închisă Γ a unui sistem de ecuații diferențiale (6.8) este numită ciclu limită dacă aceasta este izolată de toate celelalte traiectorii ale sistemului, adică dacă există o vecinătate tubulară a traiectoriei Γ, care nu conține nici o altă traiectorie închisă a sistemului [35].

Așa cum s-a mai spus, ciclul limită reprezintă un atractor pentru un sistem cu autoorganizare.

În figura 6.2 se pun în evidență două tipuri posibile de instabilități care pot conduce la stări oscilatorii stabile (ciclu limită) [34]. În ordonată s-a luat concentrația x_i a unei specii intermediare X_i și în abscisă, parametrul de constrîngere λ (substanța A sau B care alimentează sistemul; v. Oregonatorul).

Pînă la $\lambda < \lambda_c$, $\omega_r < 0$ și soluția stării staționare este stabilă (centru stabil) [fig. 6.1, *c* și 6.2, *a*]. Cînd $\lambda = \lambda_c$, $\omega_r = 0$, deci λ_c este un punct de bifurcație. Acum pot apărea două situații determinate de direcția de bifurcație.

1. Bifurcația la dreapta care se realizează de îndată ce $\lambda > \lambda_c$ (fig. 6.2, *a*). În acest caz, starea staționară devine instabilă și sistemul realizează oscilații stabile de tip ciclu limită. O bifurcație la dreapta este definită ca o bifurcație în direcția supercritică. În acest caz, amplitudinea oscilațiilor crește încet, o dată cu creșterea valorii constrîngerii λ, dacă $\lambda > \lambda_c$ (*soft self-excitation*).

2. Bifurcație la stînga. Aceasta se realizează la stînga lui λ_c (fig. 6.2, *b*). O bifurcație la stînga se definește ca o bifurcație în direcția subcritică. Ciclul limită către care nu tinde sistemul pentru $\lambda = \lambda_c$ este instabil. Ciclul

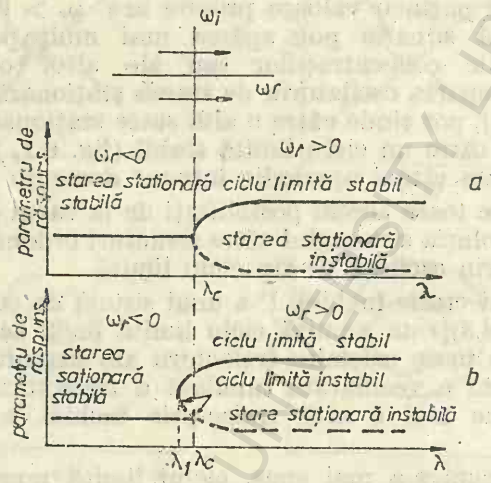


Fig. 6.2

limită stabil poate fi atins pentru $\lambda_1 < \lambda < \lambda_c$ numai dacă perturbațiile depășesc o anumită mărime. Dacă perturbațiile sînt prea mici, sistemul revine la starea staționară. Dacă perturbațiile depășesc o anumită mărime, atunci sistemul „străpunge" porțiunea punctată dintre λ_1 și λ_c, care corespunde ciclului limită instabil, și atinge ciclul limită stabil.

Dacă acționează numai perturbații sau fluctuații slabe, sistemul va rămîne în starea staționară pînă cînd constrîngerea, λ, depășește valoarea critică, λ_c ($\lambda > \lambda_c$). La acest punct, starea staționară devine instabilă și sistemul realizează o tranziție bruscă (*hard self-excitation*) către ciclul limită stabil, spre deosebire de cazul cînd bifurcația se realizează în direcția supercritică, cînd ciclul limită ia naștere în mod continuu de îndată ce $\lambda > \lambda_c$. Matematic, ambele tipuri de bifurcații se numesc bifurcații de tip Hopf [34, 36, 37].

6.3. CLASIFICAREA PROCESELOR CHIMICE CARE DETERMINĂ INSTABILITATEA STĂRII STAȚIONARE

În capitolul 6 s-au menționat doar reacțiile autocatalitice și reacțiile prin cataliză încrucișată ca procese care conduc la destabilizarea stării staționare.

Tyson [38] a găsit că procesele chimice care determină o destabilizare a stării staționare sînt : *1) autocaliza directă* ; *2) autocataliza indirectă* ; *3) inhibarea produsului.*

Pentru analiza proceselor de mai sus vom folosi matricea $A = [a_{ij}]$ (6.18), numită în literatura ecologică și matricea de *comunitate.*

1) Autocataliza directă

Dacă cîteva elemente diagonale ale matricei A sînt pozitive ($a_{ii} > 0$), atunci în sistem există autocataliză directă. Însă, după cum s-a mai spus, nu întotdeauna cîteva reacții autocatalitice pot conduce la o destabilizare a stării staționare. Totuși, dacă aceste elemente diagonale pozitive au valori mari în raport cu toate celelalte elemente diagonale, atunci matricea de comunitate, A, are cel puțin o valoare proprie cu $\omega_r > 0$ și, în consecință, starea staționară este instabilă.

Treptele autocatalitice sînt întîlnite în cele mai multe modele teoretice ale structurilor disipative.

Spre exemplificare vom lua Brusselatorul (Prigogine și Lefever). Setul de reacții al acestui model este [39] :

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} X \\ 2X + Y &\xrightarrow{k_2} 3X \\ B + X &\xrightarrow{k_3} Y + D \\ X &\xrightarrow{k_4} E \end{aligned} \tag{6.19}$$

Acest set de reacții poate fi reprezentat schematic astfel (fig. 6.3) [40]. (Specia a cărei concentrație este dependentă de timp este inclusă într-un cerculeț).

Dacă notăm cu x și y concentrațiile speciilor X și, respectiv, Y și luăm $k_i = 1$, atunci ecuațiile cinetice sînt :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A + x^2y - Bx - x \\ Bx - x^2y \end{pmatrix} \tag{6.20}$$

La starea staţionară avem soluţia :

$$x_0 = A \text{ şi } y_0 = B/A \tag{6.21}$$

Luînd în consideraţie ecuaţia (6.13), evaluată la starea staţionară, matricea de comunitate $A = [a_{ij}]$ are forma :

$$A = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} + & + \\ - & - \end{pmatrix} \tag{6.22}$$

Deoarece $a_{11} > 0$ rezultă, conform analizei efectuată de Tyson, că starea staţionară este, cel puţin calitativ, instabilă.

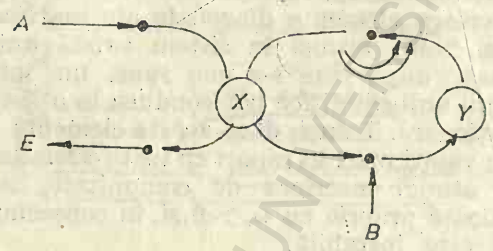


Fig. 6.3.

2) *Autocataliză indirectă*

Aceasta cuprinde mai multe procese :

a) *competiţie*,

$$a_{ij} < 0 ; \; a_{ji} < 0 ;$$

b) *simbioză* (*cooperare sau cataliză încrucişată*),

$$a_{ij} > 0 ; \; a_{ji} > 0 ; \tag{6.23}$$

c) *feedback pozitiv* (*buclă de reacţie directă*),

$$a_{ij} \, a_{jk} \ldots a_{qi} > 0.$$

Sistemele în interiorul cărora au loc procese de competiţie sau simbioză admit întotdeauna stări staţionare multiple.

a) Modelul lui Edelstein ne oferă un exemplu simplu de competiție [41] (fig. 6.4).

În acest model, X, avînd proprietăți autocatalitice, se reproduce din sursa A și este degradat de enzima E în produsul B. Variabilele intermediare dependente de

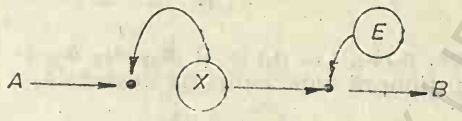


Fig.6.4.

timp sînt X și E. Matricea de comunitate evaluată la starea staționară,

$$A = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} - & - \\ - & - \end{pmatrix} \qquad (6.24)$$

este calitativ instabilă, conform condiției (6.23, *a*).

b) Tot Edelstein [41] a studiat un model în care se realizează o simbioză (cooperare sau cataliză încrucișată) [fig. 6.5.].

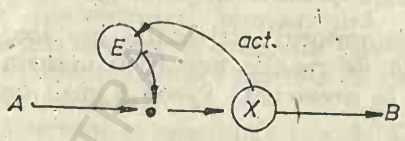


Fig. 6.5.

Substanța X sintetizată de către enzima E, induce la rîndul ei sinteza lui E. Matricea de comunitate evaluată la starea staționară

$$A = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} - & + \\ + & - \end{pmatrix} \qquad (6.25)$$

este, de asemenea, calitativ instabilă (v. condiția 6.23, *b*).

c) Ca un exemplu de instabilitate cauzată de o buclă de reacție directă (feedback pozitiv) este modelul biosintetic al lui Lavenda (fig. 6.6.). Metabolitul X, sintetizat de către enzima E, legat de un represor, induce sinteza acidului ribonucleic mesager, ARNm, notat cu R, care

codifică enzima E [42]. Scriind ecuațiile cinetice și evaluînd matricea de comunitate la starea staționară s-a găsit:

$$A = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} - & 0 & + \\ + & - & 0 \\ 0 & + & - \end{pmatrix} \tag{6.26}$$

Deoarece, $a_{ij}\, a_{jk} \ldots a_{qi} > 0$ ($a_{13}\ a_{32}\ a_{21} > 0$) rezultă că starea staționară este calitativ instabilă.

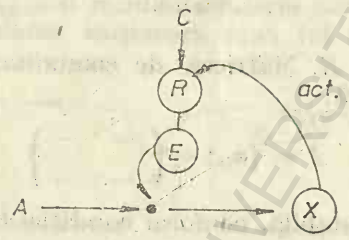


Fig. 6.6.

3) Inhibarea produsului final (feedback negativ)

Dacă în interiorul sistemului are loc un feedback negativ (buclă de reacție negativă) aceasta generează o instabilitate. În acest caz, Tyson a găsit condiția:

$$a_{ij}\, a_{jk} \ldots a_{qi} < 0 \tag{6.27}$$

Oscilații periodice de tip ciclu limită, provocate de o buclă de reacție negativă, s-au găsit pe un model propus de Goodwin, care diferă de cel propus de Lavenda prin aceea că metabolitul X represează sinteza ARNm (fig. 6.7).

Matricea de comunitate este:

$$A = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} - & 0 & - \\ + & - & 0 \\ 0 & + & - \end{pmatrix} \tag{6.28}$$

Deoarece $a_{ij}, a_{jk} \ldots a_{qi} < 0$ ($a_{13} \cdot a_{32} \cdot a_{21} < 0$), starea staționară este calitativ instabilă.

Acestea sînt procesele fundamentale care determină o destabilizare a stării staționare a sistemelor chimice și biochimice.

Condițiile furnizate de Tyson sînt de o valoare incontestabilă în elaborarea de noi modele teoretice. Așa cum am mai spus, evoluția unui sistem către configurații

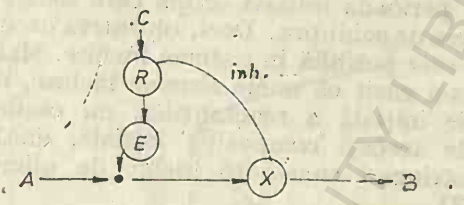


Fig. 6.7.

ordonate este determinată de însăși structura internă a sistemului. Tabloul oferit de matricea de comunitate, A, reflectă în mare măsură tocmai această structură internă a sistemului. Însă chiar dacă structura internă a sistemului permite o evoluție către o ordine temporală sau spațială, așa cum am văzut, această evoluție este posibilă numai dacă constrîngerile λ depășesc anumite valori critice ($\lambda > \lambda_c$), adică sistemul să fie supus unui anumit gradient de concentrație, temperatură. Numai astfel se obțin structuri disipative, ordonate. Acesta este motivul pentru care s-a insistat asupra faptului că starea staționară este calitativ instabilă.

Pentru a deveni și cantitativ instabilă, constrîngerea trebuie să depășească valoarea critică ($\lambda > \lambda_c$).

6.4. OSCILAȚII PERIODICE ÎN SISTEME CU STĂRI STAȚIONARE MULTIPLE. ANALIZA PRIN DIAGRAMA BOISSONADE-DE KEPPER

Pînă aici s-au studiat sistemele pentru care ecuațiile de evoluție de tipul (6.8) admit o singură stare staționară. Departe de echilibrul termodinamic, peste valoarea critică a parametrului de constrîngere, în funcție de structura internă a sistemelor, acestea pot executa oscilații periodice tip ciclu limită în jurul stării staționare instabile.

Multe sisteme chimice închise, spațial omogene, în interiorul cărora au loc procese neliniare, admit mai multe soluții pentru $dx_i/dt = 0$, deci mai multe stări staționare. Unele dintre aceste soluții, pentru concentrații inițiale ale reactanților foarte diferite de cele de echilibru, sînt instabile și sistemul poate executa oscilații periodice dar numai în perioada inițială, după care sistemul evoluează către starea de echilibru. Deci, obținerea oscilațiilor amortizate nu este posibilă în sisteme închise. Mai mult, experimental s-a găsit că unele sisteme închise, de o anumită compoziție inițială a reactanților, nu oscilează. Același sistem, de aceeași compoziție inițială, dacă este supus unei constrîngeri constante (debit de alimentare) oscilează [43].

Luînd în considerație aceste aspecte, școala de la Bordeaux a dovedit, experimental, că obținerea de oscilații amortizate este posibilă numai în sisteme deschise, adică în reactoare care sînt supuse unor constrîngeri din afară și în interiorul cărora au loc reacții chimice. Reactorul împreună cu reacțiile chimice formează sistemul disipativ [43, 44].

Constrîngerile sau variabilele controlate de observator (experimentator) sînt: debitul volumetric al fiecărei soluții de reactant care alimentează sistemul, concentrațiile de intrare $[A_i]_0$ în reactor ale reactanților, temperatura, viteza de agitare etc. Ține de observator să se asigure că ansamblul constrîngerilor este suficient pentru a fi verificată axioma determinismului [43, 44].

Parametrii de răspuns, sau variabilele măsurate în cursul evoluției sistemului studiat, sînt: concentrația unei specii, potențialul redox, temperatura etc.

Cu aceste precizări, putem trece la analiza evoluției temporale a sistemelor chimice deschise. Studii teoretice realizate pe modele au dovedit că unele sisteme deschise, în interiorul cărora au loc procese neliniare, pentru valori mici ale unui parametru de constrîngere, admit o singură stare staționară care întotdeauna este stabilă [45—49]. Peste o anumită valoare critică a parametrului de constrîngere, sistemul admite mai multe stări dintre care unele stabile iar altele instabile. Cînd valoarea parametrului de constrîngere este foarte mare, sistemul iarăși admite o singură stare staționară stabilă (fig. 6.8). În abscisă s-a luat un parametru de constrîngere, λ, iar în ordonată

un parametru de răspuns. În astfel de situații, prin variația parametrului de constrîngere, sistemul execută tranziții de la o stare staționară la alta conducînd la o traiectorie închisă tip histerezis [18, 38].

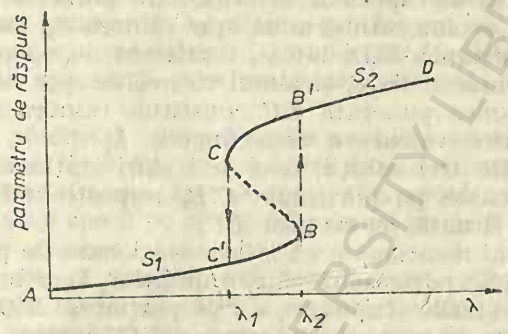


Fig. 6.8.

Mărind încet valoarea parametrului de constrîngere, λ, toate stările staționare de pe ramura S_1 (AB) rămîn stabile pînă ce parametrul de constrîngere atinge valoarea critică λ_2. La această valoare, ramura S_1 devine instabilă și sistemul face o tranziție bruscă pe ramura stărilor stabile S_2 (CD). Astfel, în aceste condiții, ramura S_2 devine un atractor către care evoluează sistemul. Invers, micșorînd încet parametrul de constrîngere λ, stările staționare de pe ramura S_2 rămîn stabile pînă cînd $\lambda = \lambda_1$. Acum sistemul realizează o tranziție bruscă pe ramura S_1 care, în aceste condiții, a devenit un atractor. Domeniul constrîngerii cuprins între λ_1 și λ_2 reprezintă domeniul bistabilității, adică domeniul în care sistemul admite două stări staționare stabile pentru aceeași valoare a parametrului de constrîngere. Se înțelege că, în acest domeniu al bistabilității, sistemul nu se găsește simultan pe ambele ramuri S_1 și S_2 pentru aceeași valoare a constrîngerii, λ, ci fie pe S_1 fie pe S_2. Dacă se pornește, la un moment dat, cu o valoare mare a concentrației speciei intermediare (o valoare mare a parametrului de răspuns) atunci pentru orice valoare a parametrului de constrîngere, λ, cuprinsă între λ_1 și λ_2, sistemul va evolua spre ramura S_2. Invers, dacă se pornește cu o valoare mică a concentra-

ţiei speciei intermediare pentru $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$, sistemul sigur va evolua către ramura S_1. Deci, starea pe care o atinge sistemul depinde de *istoria* anterioară a acestuia [4].

La stînga lui λ_1 (porţiunea AC'), indiferent de la ce concentraţii ale speciilor intermediare porneşte sistemul, acesta va evolua întotdeauna spre ramura S_1. La dreapta lui λ_2 (porţiunea $B'D$) iarăşi, indiferent de concentraţiile speciilor intermediare, sistemul va evolua spre ramura S_2.

Porţiunea punctată BC constituie ramura instabilă. Pentru orice valoare a constrîngerii, $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$, sistemul admite trei soluţii, deci trei stări staţionare; două stabile situate pe porţiunile $C'B$, respectiv CB' şi una instabilă situată pe ramura BC.

Să mai menţionăm că stările staţionare de pe porţiunea $C'B$ (S_1) pot evolua către ramura S_2 (porţiunea CB') şi invers, stările staţionare de pe porţiunea $B'C$ (S_2) pot evolua către ramura S_1 (porţiunea BC') înainte ca parametrul de constrîngere să atingă valoarea λ_2, respectiv λ_1, datorită perturbaţiilor sau a fluctuaţiilor. Tocmai din acest motiv s-a menţionat că creşterea şi descreşterea valorii parametrului de constrîngere trebuie să se facă lent. Numai astfel timpul de relaxare a sistemului este cu mult mai mic decît timpul de creştere a valorii parametrului de constrîngere. Dacă valoarea parametrului de control (constrîngere) creşte rapid, atunci sistemul este perturbat printr-o variaţie a concentraţiilor speciilor intermediare, ceea ce duce la tranziţii între cele două ramuri chiar atunci cînd $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$.

Traiectoria închisă de tip histerezis din figura 6.8 a fost obţinută artificial, printr-o creştere şi descreştere lentă a constrîngerii λ, din exterior. În continuare se pune următoarea întrebare: Cum poate fi transformat un sistem bistabil într-un oscilator? Răspunsul l-a dat Boissonade şi De Kepper [50—52].

Să presupunem că avem un sistem bistabil şi o constrîngere λ_0 aplicată din exterior (concentraţia de intrare a unei substanţe din debitul de alimentare), care, de data aceasta, se menţine constantă (fig. 6.9).

Pentru ca sistemul să realizeze singur tranziţii de la o ramură la alta, deci oscilaţii autonome, Boissonade şi De Kepper au arătat că trebuie să existe o substanţă, să spunem Z, care apare în interiorul sistemului, dar care,

în același timp, poate fi introdusă și din exterior dacă este cazul. Această specie, Z, are următoarele proprietăți [53]:

a) Reacționează cu una sau mai multe substanțe introduse din afară sau cu specii intermediare și mărește valoarea constrîngerii λ (constrîngerea din afară rămînînd la valoarea constantă λ_0). Deci, se observă că, de data aceasta, variația constrîngerii λ nu se mai face din exterior ci datorită speciei Z care realizează o buclă de reacție (feedback).

b) Z afectează concentrațiile aceleiași specii pe cele două ramuri S_1 și S_2, prin mărimi foarte diferite pentru aceeași constrîngere $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$ (Raportul concentrațiilor aceleiași specii pe cele două ramuri poate fi de cîteva ordine de mărime).

c) Specia Z reacționează foarte încet, adică timpul necesar producerii, de către Z, a reactantului care joacă rolul de parametru de constrîngere este cu mult mai mare decît timpul de relaxare a sistemului. Acest timp de relaxare reprezintă timpul de revenire a sistemului perturbat (datorită variației concentrației reactantului care realizează constrîngerea λ) către ramura stabilă, S_1 sau S_2.

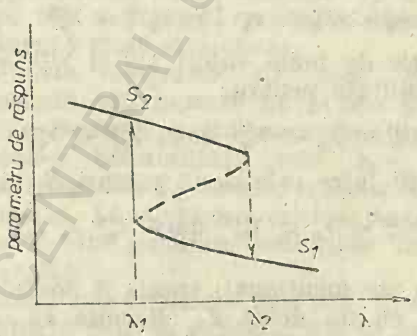


Fig. 6.9.

Cu aceste precizări calitative să analizăm efectul cantitativ al speciei Z. În acest scop să revenim la sistemul ce admite două stări staționare $S_{1(\lambda)}$ pe ramura S_1 și $S_{2(\lambda)}$ pe ramura S_2 pentru aceeași valoare a constrîngerii $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$. Mai precis $S_{1(\lambda)}$ și $S_{2(\lambda)}$ reprezintă seturile de concentrații ale speciilor intermediare corespunzătoare celor două

stări staționare pentru aceeași valoare a parametrului de constrîngere λ (fig. 6.9).

Fiecărei stări staționare, $S_{1(\lambda)}$ și $S_{2(\lambda)}$, îi corespund timpii de relaxare τ_{s1} și respectiv τ_{s2}. Să considerăm că pe fiecare ramură, datorită prezenței speciei Z, cu proprietățile de mai sus, se realizează un feedback notat cu ε_i ($i = 1,2$). Astfel, valoarea constrîngerii λ nu mai este λ_0 ci $\lambda^{(i)} = \lambda_0 - \varepsilon_i$. Timpii de evoluție a feedback-urilor pe cele două ramuri τ_{r1} și τ_{r2} sînt cu mult mai mari decît timpii de relaxare τ_{s1} și, respectiv, τ_{s2}. În acest caz, ε_i poate fi considerat ca o funcție implicită de $S_i(\lambda^{(i)})$. Vom nota aceasta cu $\varepsilon_i [S_i(\lambda^{(i)})]$. De aici rezultă că valoarea efectivă a constrîngerii pe ramura S_i corespunzătoare stării staționare este dată de:

$$\lambda_s^{(i)} = \lambda_0 - \varepsilon_i [S_i(\lambda^{(i)})] \tag{6.29}$$

Va exista o soluție stabilă pe ramura S_1, dacă $\lambda_s^{(1)} > \lambda_1$. Cu aceasta, din (6.29) rezultă:

$$\lambda_0 > \lambda_1 + \varepsilon_1 [S_1(\lambda_1)] = \lambda_{0c}^{(1)} \tag{6.30}$$

De asemenea, pe ramura S_2 va exista o soluție stabilă, dacă $\lambda_s^{(2)} < \lambda_2$. Din nou din (6.29) obținem:

$$\lambda_0 < \lambda_2 + \varepsilon_2 [S_2(\lambda_2)] = \lambda_{0c}^{(2)} \tag{6.31}$$

În funcție de noile valori $\lambda_{0c}^{(1)}$ și $\lambda_{0c}^{(2)}$, vom avea:

a) bistabilitate pentru:

$$\lambda_{0c}^{(1)} < \lambda_0 < \lambda_{0c}^{(2)} \text{ dacă } \lambda_{0c}^{(1)} < \lambda_{0c}^{(2)} \tag{6.32}$$

b) oscilații între cele două ramuri S_1 și S_2 pentru:

$$\lambda_{0c}^{(2)} < \lambda_0 < \lambda_{0c}^{(1)} \text{ dacă } \lambda_{0c}^{(2)} < \lambda_{0c}^{(1)} \tag{6.33}$$

Așa cum am menționat, specia Z poate fi introdusă și din afară cu un debit Z_0. Rezultă că amplitudinea feedbackului datorită lui Z depinde și de constrîngerea realizată de Z_0. În acest caz întotdeauna va exista o valoare a constrîngerii Z_0 pentru care $\lambda_{0c}^{(1)} = \lambda_{0c}^{(2)}$. De unde:

$$\lambda_1 + \varepsilon_1 [Z_0, S_1(\lambda_1)] = \lambda_2 + \varepsilon_2 [Z_0, S_2(\lambda_2)] \tag{6.34}$$

Luînd în abscisă constrîngerea λ_0, iar în ordonată constrîngerea Z_0, se obțin două linii care împart planul

constrîngerilor (λ_0, Z_0) în patru regiuni (fig. 6.10) : *a*) o regiune a stabilității stării staționare *1* ; *b*) o regiune a stabilității stării staționare *2* ; *c*) o regiune a bistabilității între stările *1* și *2*. În această regiune, starea *1* este atinsă din vecinătatea *a*, iar starea *2* din vecinătatea regiunii *b* ;

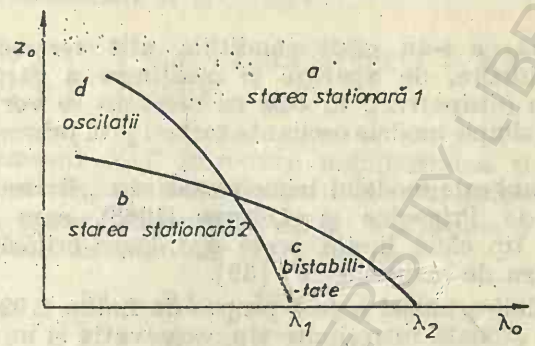


Fig. 6.10.

d) o regiune a oscilațiilor susținute. În această regiune, nici starea *1* și nici starea *2* nu sînt stabile. Acestea corespund la stări pseudostaționare.

De menționat că, dacă condiția $\tau_{st} \ll \tau_{rt}$ nu este satisfăcută pe nici o ramură, oscilațiile dispar și sistemul tinde la o singură stare staționară.

Aceasta este diagrama de fază Boissonade-De Kepper cunoscută sub numele de „Cross-Shaped phase diagram". Să urmărim puțin această diagramă. Dacă $Z_0 = 0$, regiunea bistabilității este $\lambda_1 < \lambda_0 < \lambda_2$. De îndată ce constrîngerea, Z_0, crește, lățimea regiunii bistabile se micșorează. La o valoare critică, regiunea bistabilității dispare și vine regiunea oscilațiilor în planul constrîngerilor ($\lambda_0 Z_0$).

Să rezumăm cele analizate mai sus : *a*) alegerea unui sistem reactant în care să existe și reacții autocatalitice ; *b*) realizarea reacțiilor într-un reactor alimentat în regim dinamic și cercetarea condițiilor în care sistemul este bistabil ; *c*) alegerea unei specii, Z, care duce la un feedback ; *d*) prin creșterea constrîngerii, Z_0, să se cerceteze punctul critic la care bistabilitatea dispare și sistemul începe să oscileze.

Cu ajutorul acestei diagrame s-au găsit numeroase reacții oscilante (v. paragraful 8.1).

7. MODELE OSCILANTE SIMPLE

După ce s-au găsit condițiile, atît termodinamice cît și cinetice, de apariție și menținere a structurilor ordonate (disipative), în cele ce urmează se vor analiza cele mai simple modele oscilante tocmai prin prisma acestor condiții.

Primul este modelul trimolecular sau „Brusselatorul" propus de Prigogine și Lefever (1968), care prezintă oscilații tip ciclu limită peste o valoare critică a unui parametru de constrîngere [39].

Al doilea model a fost propus de Lotka (1920), care prezintă oscilații întreținute tip conservativ și nu oscilații tip ciclu limită [24]. Se va pune în evidență diferența dintre aceste două tipuri de oscilații.

7.1. BRUSSELATORUL

Mai întîi, se va analiza stabilitatea soluțiilor stării staționare ale unui sistem de ecuații diferențiale neliniare, care alcătuiesc acest model, pe baza teoriei prezentate în subcapitolele 6.1—6.3. Setul de reacții al acestui model, așa cum am mai arătat, este :

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} X \\ B + X &\xrightarrow{k_2} Y + D \\ 2X + Y &\xrightarrow{k_3} 3X \\ X &\xrightarrow{k_4} E \end{aligned} \tag{7.1}$$

unde, A și B reprezintă substanțele care sînt introduse din exterior și ale căror concentrații sînt menținute constante, iar X și Y sînt speciile intermediare. Pentru simpli-

tate, vom nota cu A și B chiar concentrațiile substanțelor A și B, iar cu X și Y, concentrațiile speciilor X și Y.

Conform cu ecuațiile (6.3)—(6.7), sistemul de ecuații diferențiale care descrie comportarea temporală a speciilor intermediare X și Y este:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 A - k_2 BX + k_3 X^2 Y - k_4 X \\ k_2 BX - k_3 X^2 Y \end{pmatrix} \tag{7.2}$$

Termenul X^2Y introduce neliniaritatea și este de ordinul trei, de unde și denumirea modelului „trimolecular".

La starea staționară, $\mathrm{d}X/\mathrm{d}t = \mathrm{d}Y/\mathrm{d}t = 0$ și deci anulînd membrul doi din (7.2), obținem:

$$\begin{cases} A - BX + X^2 Y - X = 0 \\ BX + X^2 Y = 0 \end{cases} \tag{7.3}$$

unde, $k_i = 1$; $i = 1, 2, 3, 4$.

Soluția stării staționare obținută din (7.3) este:

$$X_0 = A$$

$$Y_0 = B/A \tag{7.4}$$

Pentru a analiza comportarea sistemului în jurul stării staționare se vor determina valorile proprii ale matricei $A = [a_{ij}]$ folosind ecuația (6.16):

$$\det(a_{ij} - \omega\delta_{ij}) = 0 \text{ cu } \delta_{ij} = \begin{cases} 1\,;\ i = j, \\ 0\,;\ i \neq j \end{cases}$$

În acest scop se evaluează elementele matricei $A = [a_{ij}]$ la starea staționară. Conform cu ecuațiile (6.13) și (7.4) avem:

$$a_{11} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial X}\right)_0 = -B + 2X_0 Y_0 - 1 =$$

$$= B - 1\,;\ a_{12} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial Y}\right)_0 = X_0^2 = A^2 \tag{7.5}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$a_{21} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial X}\right)_0 = B - 2X_0 Y_0 =$$

$$= -B;\ a_{22} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial Y}\right)_0 = -X_0^2 = -A^2$$

Înlocuind (7.5) în (6.16), obținem:

$$\begin{vmatrix} B-1-\omega & A^2 \\ -B & -A^2-\omega \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.6)$$

Ecuația (7.6) ia forma:

$$\omega^2 - \omega(B-1-A^2) + A^2 = 0 \qquad (7.7)$$

Soluțiile acestei ecuații, numită și ecuație de dispersie sînt

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_r + i\omega_i \\ \omega_2 = \omega_r - i\omega_i \end{cases} \qquad (7.8)$$

Cu aceste notații, prin identificare avem:

$$\begin{cases} B - 1 - A^2 = 2\omega_r \\ A^2 = \omega_r^2 + \omega_i^2 \end{cases} \qquad (7.9)$$

Informații asupra stabilității stării staționare sînt obținute din semnul părții reale ω_r (v. cap. 6.). Cazul $\omega_r = 0$ corespunde stabilității marginale, adică:

$$B_c = A^2 + 1 \qquad (7.10)$$

unde, B_c este valoarea critică a concentrației componentului B.

Pentru $B < B_c \Rightarrow \omega_r < 0$ și deci starea staționară rămîne stabilă. Perturbațiile sau fluctuațiile regresează și nu au nici o influență asupra stabilității stării staționare.

Pentru $B > B_c \Rightarrow \omega_r > 0$. În acest caz, perturbațiile sau fluctuațiile se amplifică (v. 6.14) și starea staționară devine instabilă. În figura 7.1 se dă diagrama care arată domeniul valorilor care determină natura stării staționare. Curba $B_c = A^2 + 1$ corespunde stabilității marginale.

Cînd starea staționară este instabilă sistemul poate să evolueze către o comportare periodică (ciclu limită). Se spune că, în acest caz, sistemul este asimptotic stabil, adică sistemul aflat în orice stare inițială va evolua către aceeași traiectorie inclusă din planul fazelor, adică către

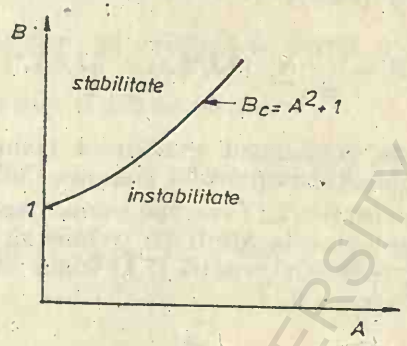


Fig. 7.1.

ciclul limită. Într-adevăr, indiferent de condițiile inițiale (de valorile inițiale pe care le dăm lui X și Y), sistemul va evolua către aceeași traiectorie tip ciclu limită, pentru aceeași constrîngere. Așa cum s-a mai spus, sistemele care evoluează către un ciclu limită *uită* condițiile inițiale.

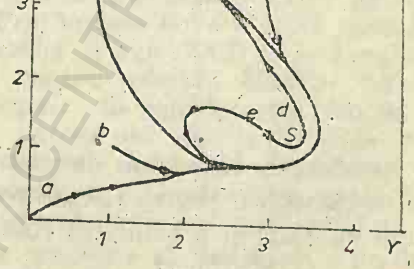


Fig. 7.2.

După un timp, mai mare sau mai mic, care reprezintă tocmai starea tranzitorie, sistemul va evolua, negreșit, de la starea staționară instabilă, către ciclul limită (fig. 7.2). Desigur, pentru alte valori ale parametrilor de constrîngere (A și B) se obține un alt ciclu limită.

În continuare se analizează Brusselatorul și din punctul de vedere al termodinamicii neliniare. Pentru perturbații exprimate prin numere complexe, relația (5.32) se mai scrie astfel încît să se asigure ca mărimea $\delta_x P$ să fie un număr real. Prin urmare,

$$\delta_x P = \frac{V}{2} \sum (\delta J_i^* \delta X_i + \delta J_i \delta X_i^*) \qquad (7.11)$$

unde δJ_i^* este conjugatul numărului complex δJ_i, iar δX_i^* este conjugatul numărului complex δX_i.

Setul de reacții (7.1) conține numai reacțiile directe. Pentru a scrie expresia afinității trebuie să se ia și reacțiile inverse. Setul de reacții (7.1) luînd în considerație și reacțiile inverse este:

$$A \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} X$$

$$B + X \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} Y + D \qquad (7.12)$$

$$2X + Y \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} 3X$$

$$X \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} E$$

Calculul producției excesului de entropie pentru (7.12) se realizează scriind pentru fiecare reacție expresia vitezei conform cu (3.2) și a afinității conform cu (3.4). Deci:

$$v_1 = k_1^+ A - k_1^- X; \qquad \frac{\mathcal{A}_1}{T} = R \ln \frac{k_1^+ A}{k_1^- X} \qquad (a)$$

$$v_2 = k_2^+ BX - k_2^- YD; \qquad \frac{\mathcal{A}_2}{T} = R \ln \frac{k_2^+ BX}{k_2^- YD} \qquad (b)$$

$$v_3 = k_2^+ X^2 Y - k_3^- X^3; \quad \frac{\mathcal{A}_3}{T} = R \ln \frac{k_3^+ Y}{k_3^- X} \qquad (c)$$

$$v_4 = k_4^+ X - k_4^- E; \quad \frac{\mathcal{A}_4}{T} = R \ln \frac{k_4^+ X}{k_4^- E} \qquad (d) \quad (7.13)$$

În continuare se calculează δv_i și $\delta \mathcal{A}_i/T$ (v. paragraful 5.3).

Din ecuațiile (7.13) se obține:

$$\delta v_1 = -k_1^- \delta X \quad ; \quad \frac{\delta \mathcal{A}_1}{T} = R\left(-\frac{\delta X}{X}\right) \qquad (a)$$

$$\delta v_2 = k_2^+ B \delta X - k_2^- D \delta Y \quad ; \quad \frac{\delta \mathcal{A}_2}{T} = R\left(\frac{\delta X}{X} - \frac{\delta Y}{Y}\right) \qquad (b)$$

(7.14)

$$\delta v_3 = 2k_3^+ XY\delta X + \quad ; \quad \frac{\delta \mathcal{A}_3}{T} = R\left(\frac{\delta Y}{Y} - \frac{\delta X}{X}\right) \qquad (c)$$

$$+ k_3^+ X^2 \delta Y - k_3^- 3X^2 \delta X;$$

$$\delta v_4 = k_4^+ \delta X \quad ; \quad \frac{\delta \mathcal{A}_4}{T} = R\frac{\delta X}{X} \qquad (d)$$

Să observăm că în expresiile $\delta \mathcal{A}_i/T$ nu apar constantele inverse. Prin urmare le vom putea considera nule, iar expresiile vitezelor v_i din (7.13) să le aproximăm cu cele scrise numai pentru reacțiile directe. Cu alte cuvinte cînd k_i sînt extrem de mici acestea vin cu contribuții, de asemenea, extrem de mici la vitezele v_i din (7.13). În acest fel, sistemul de ecuații diferențiale care descrie evoluția temporală a concentrațiilor poate fi considerat chiar (7.2) cu starea staționară dată de (7.4).

Cu aceste precizări să evaluăm expresia (7.11), în starea staționară. $X = X_0 = A$; $Y = Y_0 = B/A$. Din nou se consideră $k_i = 1$. Înlocuind în (7.11) pe δJ_i cu δv_i, iar δX_i cu $\delta \mathcal{A}_i/T$ se obține:

$$\delta_x P = \frac{VR}{2}\left\{(2X_0Y_0\delta X + X_0^2\delta Y - B\delta X)\left(\frac{\delta Y^*}{Y_0} - \frac{\delta X^*}{X_0}\right) + \right.$$

$$+ (2X_0Y_0\delta X^* + X_0^2\delta Y - B\delta X)\left(\frac{\delta Y}{Y_0} - \frac{\delta X}{X_0}\right) + \\ + \frac{2}{X_0}(\delta X)(\delta X^*)\Big\}$$

sau

$$\delta_X P = \frac{RV}{AB}\{B(1-B)\delta X\delta X^* + A^4\delta Y\delta Y^*\} \quad (7.15)$$

Pentru $B \leqslant 1$, $\delta_X P > 0$ și deci starea staționară este stabilă. Cînd B crește și atinge valoarea critică, $B_c = 1 + A^2$, $\delta_X P$ se anulează.
Astfel,

$$(\delta_X P)_{B=B_c} = \frac{RV}{A(1+A^2)}\{-(1+A^2)A^2[(\delta X_r)^2 + (\delta X_i)^2] + \\ + A^4[(\delta Y_r)^2 + (\delta Y_i)^2]\} \quad (7.16)$$

Să observăm că δX și δY, care cuprind atît partea reală cît și cea imaginară, sînt soluții ale sistemului (6.15), înlocuind γ_i^0 cu δX, respectiv cu δY, iar $\omega = \omega_r + i\omega_i$. Însă, la starea marginală, $\omega_r = 0$. Cu aceste precizări, sistemul (6.15) devine:

$$\begin{cases} (B-1)\ \delta X_r + \omega_i\delta X_i + A^2\delta Y_r = 0 \\ (B-1)\ \delta X_i + A^2\delta Y_i - \omega_i\delta X_r = 0 \\ -B\delta X_r - A^2\delta Y_r + \omega_i\delta Y_i = 0 \\ -B\delta X_i - \omega_i\delta Y_r - A^2\delta Y_i = 0 \end{cases} \quad (7.17)$$

Din aceste ecuații, pentru $B = B_c = 1 + A^2$, obținem

$$\delta Y_i = \omega_i\delta Y_r;\ \delta X_i = -\omega_i\delta Y_r;\ \delta X_r = 0 \quad (7.18)$$

Dacă înlocuim (7.18) în (7. 16) rezultă:

$$(\delta_X P)_{B=B_c} = RV\frac{A}{1+A^2}(A^2 - \omega_i^2)(\delta Y_r)^2 \quad (7.19)$$

Conform cu ecuația a doua din sistemul (6.15) rezultă:

$$\pm A = \omega_i \quad (7.20)$$

și deci (7.19) devine

$$(\delta_X P)_{B=B_c} = 0 \tag{7.21}$$

Există, prin urmare, o concordanță perfectă între rezultatele obținute direct, studiind sistemul dinamic atașat brusselatorului și cele găsite din considerații bazate pe variația entropiei.

7.2. MODELUL LOTKA-VOLTERRA. OSCILAȚII CONSERVATIVE

Modelul a fost propus de biologul Lotka. Evoluția temporală a fost studiată de matematicianul Volterra. Din acest motiv, modelul este cunoscut sub numele de Lotka-Volterra [24].

Acest model descrie comportarea oscilatorie a speciilor biologice (pradă-prădător) și constă în următoarele reacții:

$$\begin{aligned} A + X &\xrightarrow{k_1} 2X \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} 2Y \\ Y &\xrightarrow{k_3} E \end{aligned} \tag{7.22}$$

Evoluția temporală a concentrației speciilor X și Y este dată de sistemul:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 AX - k_2 XY \\ k_2 XY - k_3 Y \end{pmatrix} \tag{7.23}$$

Soluția stării staționare, independentă de timp, este:

$$X_0 = k_3/k_2\,;\; Y = (k_1/k_2)A \tag{7.24}$$

Procedînd ca și la Brusselator, din (6.16), obținem ecuația de dispersie:

$$\omega^2 = k_1 k_2 A = 0 \tag{7.25}$$

avînd soluția:

$$\omega_i = \pm\, i\sqrt{k_1 k_2 A} \tag{7.26}$$

Partea reală fiind zero, $\omega_r = 0$, rezultă că starea staționară este marginal stabilă în sens Lyapounov dar nu asimptotic stabilă. Soluția (7.26) arată că fluctuațiile oscilează în jurul stării staționare cu frecvența dată de (7.26).

În continuare se va dovedi că, într-adevăr, în planul (X, Y), sistemul admite o infinitate continuă de orbite închise în jurul stării staționare. În acest scop se elimină timpul între ecuațiile cinetice din sistemul (7.23). Considerînd $k_1 = 1$ și $A = 1$ se obține

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{Y(X-1)}{X(Y-1)} \tag{7.27}$$

sau

$$dY\left(1-\frac{1}{Y}\right) = -dX\left(1-\frac{1}{X}\right) \tag{7.28}$$

Prin integrare, ecuația (7.28) conduce la :

$$X + Y - \ln X - \ln Y = \ln C \tag{7.29}$$

sau

$$e^X X^{-1} = CYe^{-Y} \tag{7.30}$$

unde, C, numită și constantă de mișcare, se poate determina din condițiile inițiale. Deci, ecuația (7.28), care este o ecuație diferențială ordinară, reprezintă o familie de curbe închise, fiecare corespunzînd unei valori date pentru C (fig. 7.3).

Să observăm că pentru un sistem de tip Lotka-Volterra, cu $\omega_r = 0$ și $\omega_i \neq 0$, există un spectru continuu de frecvențe, corespunzînd unui număr infinit de traiectorii posibile, fiecare fiind determinată de condițiile inițiale (fig. 7.3). Fiecare orbită (traiectorie) corespunde unei stabilități marginale însă chiar o perturbație mică este suficientă pentru a schimba mișcarea sistemului la o nouă traiectorie de o altă frecvență.

Rezultă că structura internă a sistemului de tip Lotka-Volterra nu poate conduce la suprimarea fluctuațiilor și deci nu există o orbită medie pe care sistemul să se mențină chiar în prezența fluctuațiilor. Ori, s-a arătat

că o traiectorie închisă tip ciclu limită este izolată de alte traiectorii tip ciclu limită printr-o vecinătate tubulară care nu conține nici o altă traiectorie. S-a arătat la Brusselator că traiectoria tip ciclu limită nu depinde de

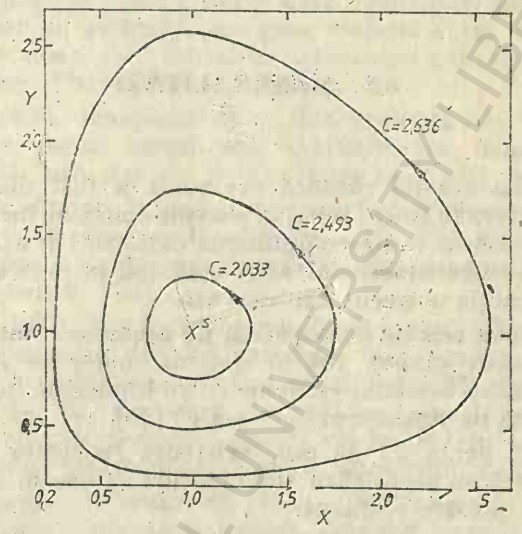


Fig. 7.3.

condițiile inițiale, ci de însăși structura internă a sistemului și de valorile parametrilor de constrîngere. Din analiza de mai sus, deosebirea dintre oscilațiile tip ciclu limită și cele conservative (Lotka-Volterra) este evidentă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. REACȚII CHIMICE OSCILANTE REALE

8.1. GENERALITĂȚI

Prima reacție chimică oscilantă a fost descoperită, întîmplător, de Bray (1921) în sisteme omogene închise [54]. Reacția constă în descompunerea catalitică a apei oxigenate de către amestecul acid iodic-iod în prezența Mn^{2+} [54]. Reacția a trecut neobservată.

A doua reacție descoperită, de asemenea întîmplător, de Belousov (1958), tot în sisteme omogene închise, a fost oxidarea acidului citric de către bromatul de potasiu, catalizată de amestecul $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ [55].

Pînă acum 25 de ani, existența reacțiilor oscilante era privită cu scepticism și constituia subiectul unor controverse printre chimiști.

Marea majoritate a chimiștilor erau convinși că apariția ordinii temporale sau spațiale în sisteme chimice simple (nu în sistemele vii) trebuie să fie cel mult o realizare artificială a experimentatorului, intrînd în contradicție cu principiul al II-lea al termodinamicii.

Încrederea în existența acestor reacții chimice oscilante reale și, implicit, interesul pentru studiul acestora a crescut o dată cu apariția lucrărilor de termodinamică neliniară ale școlii din Bruxelles [32, 39, 56—60]. Într-adevăr, așa cum s-a arătat, departe de echilibrul termodinamic, în sisteme neliniare, apariția ordinii este compatibilă cu principiul al II-lea al termodinamicii.

De asemenea, interesul chimiștilor pentru studiul reacțiilor oscilante a fost determinat de Zhabotinski care a preluat reacția Belousov în anul 1964 și pe care a studiat-o în mai multe variante [61—64]. Zhabotinski a înlocuit acidul citric cu acidul malonic sau acidul Br-malonic și a arătat că reacția poate fi catalizată nu numai de $Ce^{3+}—Ce^{4+}$, dar și de Mn^{2+}, Fe^{2+} etc. Astăzi, această

reacţie este cunoscută sub numele de reacţia Belousov-Zhabotinski (BZ).

Mecanismul detaliat al reacţiei oscilante BZ a fost dat de Field, Korös şi Noyes [65—67]. Field şi Noyes [68], pe baza mecanismului, au ales un număr mic de intermediari şi reacţii cheie care contribuie la apariţia oscilaţiilor în sistemul omogen, elaborînd un model ce cuprinde doar trei variabile, cunoscut sub numele de *Oregonator* (Universitatea Oregon).

În 1973, reacţia Bray a fost preluată de Briggs şi Rauscher puţin modificată. Actualmente, reacţia este cunoscută sub numele Briggs-Rauscher (BR) [69].

Aproximativ în acelaşi timp au fost studiate fenomene oscilatorii în sisteme biochimice. Cele mai multe studii au fost realizate pe reacţia glicolitică care prezintă oscilaţii periodice [70].

Din 1970 pînă în 1975 cele două reacţii BZ şi BR au fost realizate în diferite variante, deşi acestea difereau puţin de cele iniţiale. Tot în această perioadă, Tyson [38], Clarke [71, 72] ş.a., fără o abordare termodinamică, au găsit condiţiile necesare pentru ca un sistem chimic să aibă o comportare oscilatorie (v. paragraful 6.3).

Să mai menţionăm că, pînă în 1975, reacţiile oscilante erau realizate în sisteme închise, deci fără schimb de substanţă cu exteriorul. Se înţelege că un sistem de acest fel prezintă oscilaţii periodice un timp scurt, deoarece, concentraţiile reactanţilor scăzînd rapid sub valoarea critică, sistemul tinde către starea de echilibru.

Lucrările lui Schlög (1972), Janssen (1974), Ross (1974) etc. au dovedit că un sistem deschis care prezintă o singură stare staţionară pentru o anumită valoare a parametrului de constrîngere poate avea cel puţin două stări staţionare stabile şi una instabilă (v. paragraful 6.4) pentru valori mai mari ale parametrului de constrîngere.

Luînd în consideraţie aceste rezultate teoretice, obţinute din cinetica neliniară cît şi cele obţinute din termodinamica neliniară, care au dovedit că ordinea temporală sau spaţială poate să apară şi să fie menţinută nelimitat numai în sisteme departe de echilibru (deschise), supuse unor constrîngeri constante, şcoala de la Bordeaux

a realizat, în 1975, oscilații chimice într-un sistem deschis. Sistemul constă dintr-un reactor cu agitare perfectă alimentat în flux continuu cu reactivi. Tehnica este cunoscută sub numele de *continous flow stirred tank reactor* (CSTR) [43, 44].

Următorul pas important în descoperirea de noi oscilatori chimici îl face tot școala de la Bordeaux prin lucrările lui Boissonade și De Kepper care au elaborat diagrama de fază ce le poartă numele (v. cap. 6.).

Folosind această diagramă, școlile de la Bordeaux și de la Brandeis (S.U.A., condusă de Epstein), după anul 1980, au găsit noi oscilatori chimici [73—79].

De acum, existența sistemelor chimice oscilante este pe deplin dovedită. Aceste oscilații chimice apar ori de cîte ori structura internă a sistemului și interacțiunea acestuia cu mediul exterior le permit.

Dăm mai jos un tabel cu noii oscilatori chimici obținuți avînd ca specie cheie ionul clorit [80].

Tabelul 8.1. Reacții chimice oscilante cu ionul comun clorit în CSTR [39]

Specii chimice adiționale		
A	*B*	*C*
I^-	IO_3, MnO_4 sau $Cr_2O_7^{2-}$	—
I^-	acid malonic	—
IO_3^-	H_3AsO_3	—
IO_3^-	$Fe(CN)_6^{4-}$, SO_3^{2-}, acid ascorbic	—
IO_3^-	$S_2O_3^{2-}$	—
I_2	$Fe(CN)_6^{4-}$, SO_3^{2-}	—
IO_2^-	I^-	acid malonic
IO_3^-	I^-	H_3AsO_3
I^-	BrO_3^-	—
BrO_3^-	SO_3^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$, H_3AsO_3	—
$S_2O_3^{2-}$	—	—
I^-	I_2	$S_2O_3^{2-}$
Br	—	—

În continuare se analizează în detaliu reacția Belousov-Zhabotinski și reacția Briggs-Rauscher.

8.2. REACȚIA BELOUSOV-ZHABOTINSKI (BZ)

8.2.1. Reacția BZ într-un amestec perfect omogen

Reacția BZ, inițial, a fost realizată într-un reactor închis, bine agitat. Reacția BZ constă în oxidarea diverșilor acizi organici, ca: acidul citric, acidul malonic, acidul Br-malonic etc., cu $KBrO_3$ în mediu de acid sulfuric diluat, reacția fiind catalizată de ioni metalici cu valență variabilă (Ce^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} etc.).

Iată compoziția inițială a unui amestec reactant introdus într-un reactor închis, dar cu agitare perfectă, care duce la apariția oscilațiilor temporale; $[CH_2(COOH)_2]_0 = 3{,}2 \cdot 10^{-2} M$; $[KBrO_3]_0 = 6{,}3 \cdot 10^{-2} M$; $[KBr]_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} M$; $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_5]_0 = 1.10^{-3} M$ și $[H_2SO_4]_0 = 0{,}8 M$ [65—67]. Ca parametru de răspuns pot fi luate atît concentrația Br^- cît și concentrația ionului metalic. Variația în timp a concentrației Br^- poate fi pusă în evidență prin intermediul unui electrod sensitiv de Br^-, în timp ce variația temporală a concentrației ionului metalic este urmărită prin intermediul unui electrod de platină, iar ca electrod de referință se ia electrodul de calomel (fig. 8.1). Deoarece sistemul este închis, durata

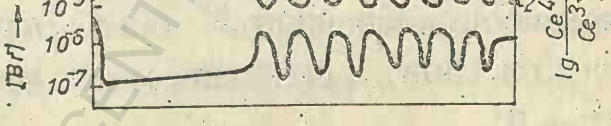


Fig. 8.1

oscilațiilor este de ordinul zecilor de minute. Să observăm că, cel puțin inițial (după perioada de inducție), perioada și amplitudinea oscilațiilor sînt perfect reproductibile. Perioada și amplitudinea depind de concentrațiile inițiale. După o perioadă de inducție de cîteva minute, soluția își schimbă culoarea periodic de la roșu, care indică o concentrație mai mare în Ce^{3+}, la albastru, care indică o concentrație mare de Ce^{4+}.

Mecanismul chimic detaliat al acestei reacții oscilante (BZ) a fost dat de Field, Koros și Noyes de la Universitatea Oregon [65—67].

Deoarece mecanismul nu depinde de natura ionului metalic se va nota ionul cu Me^{n+}, respectiv $Me^{(n+1)+}$ [81].

Iată treptele de reacție :

$$H^+ + Br^- + HBrO_3 \rightleftarrows HOBr + HBrO_2 \qquad (R_1)$$

$$H^+ + Br^- + HBrO_2 \rightleftarrows 2\ HOBr \qquad (R_2)$$

$$H^+ + Br^- + HOBr \rightleftarrows Br_2 + H_2O \qquad (R_3)$$

$$HBrO_3 + HBrO_2 \rightleftarrows 2\ BrO_2^{\cdot} + H_2O \qquad (R_4)$$

$$Me^{n+} + BrO_2^{\cdot} + H^+ \rightleftarrows Me^{(n+1)+} + HBrO_2 \qquad (R_5)$$

$$2HBrO_2 \rightleftarrows HBrO_3 + HOBr \qquad (R_6)$$

$$Me^{(n+1)+} + CHBr(COOH)_2 \rightleftarrows BrC^{\cdot}(COOH)_2 + \qquad (R_7)$$
$$+ Me^{n+} + H^+$$

$$CBr(COOH)_2 + H_2O \rightarrow \dot{C}OH(COOH)_2 + \qquad (R_8)$$
$$+ H^+ + Br^-$$

$$Me^{(n+1)+} + \dot{C}OH(COOH)_2 \rightarrow CO(COOH)_2 + \qquad (R_9)$$
$$+ H^+ + Me^{n+} \qquad (8.1)$$

$$\dot{C}OH(COOH)_2 + BrCH(COOH)_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows CHOH(COOH)_2 + \dot{C}Br(COOH)_2 \qquad (R_{10})$$

$$Me^{(n+1)+} + CH_2(COOH)_2 \rightleftarrows \dot{C}H(COOH)_2 + \qquad (R_{11})$$
$$+ Me^{n+} + H^+$$

$$Me^{(n+1)+} + \dot{C}H(COOH)_2 + H_2O \rightarrow CHOH(COOH)_2 +$$
$$+ Me^{n+} + H^+ \qquad (R_{12})$$

$$Me^{(n+1)+} + CHOH(COOH)_2 \rightleftarrows \dot{C}OH(COOH)_2 +$$
$$+ Me^{n+} + H^+ \qquad (R_{13})$$

$$4\ Me^{(n+1)+} + BrCH(COOH)_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Me^{n+} +$$
$$+ HCOOH + CO_2 + Br + 5\ H^+ \qquad (R_{14})$$

$$CO(COOH)_2 \rightarrow OCHCOOH + CO_2 \qquad (R_{15})$$

$$HOBr + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH)_2 + H_2O \qquad (R_{16})$$

$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH)_2 + \qquad (R_{17})$$

$$+ H^+ + Br^-$$

$$HOBr + CHBr(COOH)_2 \rightarrow Br_2C(COOH)_2 + H_2O \qquad (R_{18})$$

$$Br_2 + CHBr(COOH)_2 \rightarrow Br_2C(COOH)_2 + H^+ + Br^- \qquad (R_{19})$$

Field și Noyes [68] au dovedit că mecanismul chimic de mai sus poate fi redus la un altul mult mai simplu, care poate explica pe deplin apariția oscilațiilor tip ciclu limită. Autorii de mai sus arată că în funcție de concentrația ionului Br^- pot exista două seturi de reacții responsabile de oscilațiile temporale ale reacției BZ. Cînd concentrația ionului Br^- depășește o anumită valoare critică au loc reacțiile din setul *A*. Dacă concentrația Br^- se află sub valoarea critică au loc reacțiile din setul *B*. Oscilațiile se realizează deoarece reacțiile din setul *A* consumă ionul Br^- și astfel devine inevitabil startul reacțiilor din setul *B*, care, indirect, produc ionul de Br^- și iarăși încep reacțiile din setul *A*.

Din setul de reacții $(R_1) - (R_{19})$, se iau doar reacțiile următoare, cuprinse în setul *A* și în setul *B* :

Setul A

$$H^+ + Br^- + HBrO_3 \xrightarrow{k_{R_1}} HBrO_2 + HOBr \qquad (R_1)$$

$$H^+ + Br^- + HBrO_2 \xrightarrow{k_{R_2}} 2\ HOBr \qquad (R_2)$$

$$H^+ + Br^- + HOBr \xrightarrow{k_{R_3}} Br_2 + H_2O \qquad (R_3) \quad (8.2)$$

Setul B

$$HBrO_3 + HBrO_2 \xrightarrow{k_{R_4}} 2\,BrO_2^{\cdot} + H_2O \qquad (R_4)$$

$$Me^{n+} + BrO_2^{\cdot} + H^+ \xrightarrow{k_{R_5}} Me^{(n+1)+} + HBrO_2 \mid \cdot 2 \qquad (R_5)$$

$$2\,Me^{n+} + HBrO_3 + HBrO_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Me^{(n+1)+} +$$

$$+ 2\,HBrO_2 + H_2O \qquad (G)$$

$$2\,HBrO_2 \xrightarrow{k_{R_6}} HOBr + HBrO_3 \qquad (R_6)$$

$$4Me^{(n+1)+} + BrCH(COOH)_2 + 2H_2O \xrightarrow{k_{R_7}} 4Me^{n+} + HCOOH + CO_2 + Br^- + 5\,H^+ \qquad (R_{14})$$

Acidul bromic și acidul bromos conduc, conform reacției (R_4), la specia radicalică $BrO_2^{\cdot}$ care, din punct de vedere termodinamic, este plauzibil să oxideze Me^{n+} la $Me^{(n+1)+}$. Efectul net al reacțiilor (R_4) și (R_5) este reacția globală G în care se pune în evidență acțiunea autocatalitică a $HBrO_2$.

Conform cu (R_2) și (R_4) există o competiție între Br^- și $HBrO_3$ pentru specia comună $HBrO_2$. De aici rezultă că producerea autocatalitică a $HBrO_2$, conform reacției globale (G), este imposibilă atît timp cît

$$k_{R_2}[Br^-] > k_{R_4}[HBrO_3] \qquad (8.3)$$

Din (8.3) rezultă concentrația critică a ionului Br^-:

$$[Br^-]_{cr} = \frac{k_{R_4}}{k_{R_2}}[HBrO_3] \qquad (8.4)$$

Cînd concentrația ionului Br^- este suficient de mare și cum $k_{R_2} \gg k_{R_4}$ (v. mai jos), aproape tot $HBrO_2$ reacționează cu Br^- conform cu (R_2) și setul de reacții A descrie comportarea cinetică a sistemului. De îndată ce concentrația Br^- scade sub valoarea critică dată de (8.4), sistemul este controlat cinetic de setul de reacții din B, cînd $HBrO_2$ este produs automat prin reacțiile (R_4) și (R_5) [vezi reacția globală (G)]. Tot în această reacție (G), ionul Me^{n+} este oxidat rapid la $Me^{(n+1)+}$ care, conform cu (R_{14}), pune în libertate Br^-. Din nou, cînd concentrația Br^- crește peste valoarea critică, sistemul este controlat de reacțiile din setul A. Astfel se explică calitativ apariția oscilațiilor chimice în reacția BZ.

Să observăm că sînt trei substanțe cheie care contribuie la apariția oscilațiilor în soluția omogenă, și anume: acidul bromos, $HBrO_2$, un intermediar ce ar avea rolul de a schimba calea de reacție; ionul Br^-, ce ar juca rolul de intermediar de control; ionul $Me^{(n+1)+}$, un intermediar care contribuie la regenerarea intermediarului de control Br^-.

Field, Knöros și Noyes au estimat următoarele valori pentru constantele de viteză ale reacțiilor semnificative [66]:

$$k_{R_1} = 2{,}1\ M^{-3}\,s^{-1};\ k_{R_2} = 2 \cdot 10^9\ M^{-2}\,s^{-1};\ k_{R_4} =$$

$$= 1 \cdot 10^4 M^{-2}\,s^{-1};\ k_{R_5} = 4 \cdot 10^7\ M^{-1}\,s^{-1}$$

Pe baza reacțiilor (8.2) și a substanțelor cheie, Field și Noyes (1974) au elaborat modelul prezentat în cele ce urmează, cunoscut sub numele de *Oregonator* [68].

Mai întîi se introduc următoarele notații:

$$X = [HBrO_2];\ Y = [Br^-];\ Z = 2\ Me^{(n+1)+};\ A = B =$$

$$= [HBrO_3] \tag{8.5}$$

Cu aceste notații, Oregonatorul este:

$$\begin{aligned}
&A + Y \xrightarrow{k_1} X \\
&X + Y \xrightarrow{k_2} 2P \\
&B + X \xrightarrow{k_3} 2X + Z \\
&2X \xrightarrow{k_4} P + A \\
&Z \xrightarrow{k_5} fY
\end{aligned} \tag{8.6}$$

Ecuațiile diferențiale care descriu evoluția temporală a speciilor X, Y și Z din Oregonator sînt:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1AY - k_2XY + k_3BX - 2k_4X^2 \\ -k_1AY - k_2XY + fk_5Z \\ k_3BX - k_5Z \end{pmatrix} \tag{8.7}$$

Pentru a fi în acord cu datele experimentale s-au luat $A = [HBrO_3] = 6{,}10^{-2}\ M$ și $[H^+] = 0{,}8\ M$. În plus s-a considerat că cele două concentrații rămîn constante (ca într-un sistem deschis). Valorile constantelor k_1, k_2 și k_3 conțin efectul concentrației protonilor asupra

vitezei reacției respective. Iată valorile constantelor k_i din (8.6):

$$k_1 = k_{R_1}[H^+]^2 = 1{,}34\, M^{-1}\,s^{-1}$$
$$k_2 = k_{R_2}[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^9\, M^{-1}\,s^{-1} \qquad (8.8)$$
$$k_3 = k_{R_4}[H^+] = 8 \cdot 10^3\, M^{-1}\,s^{-1}$$
$$k_4 = k_{R_6} = 4 \cdot 10^7\, M^{-1}\,s^{-1}$$

Arbitrar s-au luat $k_5 = 1$ și $f = 1$.

Comportarea oscilatorie a modelului (8.6) depinde atît de valorile lui k_5 cît și ale lui f. Indiferent de valoarea lui f, dacă $k_5 = 0$ atunci Y este consumat ireversibil în setul A de reacții și modelul nu mai prezintă oscilații. Pe de altă parte, dacă $f = 1$ și dacă k_5 este suficient de mare (comparabil cu k_3) atunci din reacția a treia și din ultima rezultă una singură:

$$B + X \rightarrow 2X + Y$$

Acest model simplificat, cu patru ecuații și numai două specii intermediare, X și Y, nu oscilează, atingînd rapid o stare staționară stabilă. Această analiză arată că oscilațiile apar numai într-un anumit domeniu al valorilor lui f și că pentru fiecare valoare a lui f există o valoare corespunzătoare pentru k_5 peste care oscilațiile nu mai apar.

Pentru a studia comportarea în timp a concentrației speciilor intermediare X, Y și Z, Field și Noyes introduc următoarele variabile adimensionale x, y, z și τ [68]:

$$x = \frac{k_2 X}{k_1 A} = 1{,}99 \cdot 10^{11} X;\quad y = \frac{k_2 Y}{k_3 B} = 3{,}33 \cdot 10^6 Y \qquad (8.9)$$
$$z = \frac{k_2 k_5 Z}{k_1 k_3 A B} = 4{,}14 \cdot 10^7 Z;\quad \tau = \sqrt{k_1 k_2 A B} \cdot t = 6{,}212\, t$$

și constantele adimensionale s, q și w:

$$s = \sqrt{k_3 B / k_1 A} = 77{,}27;\quad q = \frac{2 k_1 k_4 A}{k_2 k_3 B} = 8{,}375 \cdot 10^{-6} \qquad (8.10)$$
$$w = k_5 / \sqrt{k_1 k_3 A B} = 0{,}161$$

Cu aceste notații, sistemul de ecuații (8.7) devine:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s\,(y - xy + x - qx^2) \\ s^{-1}\,(-y - xy + fz) \\ w\,(x - z) \end{pmatrix} \qquad (8.11)$$

La starea staționară, unde $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\tau} = 0$ pentru $f = 1$ avem:

$$x_0 = z_0 = 488{,}68\,;\; y_0 = 0{,}9979 \qquad (8.12)$$

Prin integrarea numerică Runge-Kutta a sistemului (8.11) s-a găsit că modelul propus, *Oregonatorul*, admite oscilații periodice de tip ciclu limită. Deci evoluția sistemului către această traiectorie este unică, indiferent de condițiile inițiale (fig. 8.2.).

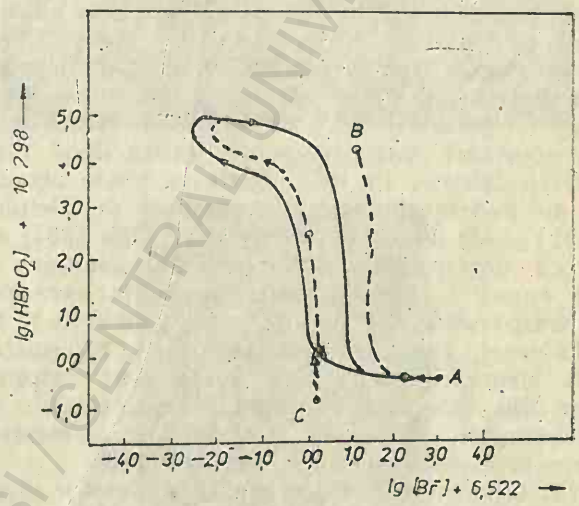


Fig. 8.2.

Se observă că oscilațiile periodice ale unor observabile pot fi obținute atît în cazul modelelor elaborate pe baza proceselor care conduc la destabilizarea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stării staționare (Brusselatorul) cît și în sisteme chimice reale. În acest caz, oscilațiile periodice temporale se pun în evidență prin intermediul unui înregistrator $Y-t$.

O dată ce există sistemul chimic oscilant real problema se pune și invers; pe baza mecanismului detaliat al reacțiilor din sistem, să se găsească substanțele și reacțiile cheie pentru elaborarea unui model care prin integrare numerică să conducă, de asemenea, la oscilații periodice tip ciclu limită. Reacția oscilantă BZ și modelul propus, *Oregonatorul*, ne oferă cel mai frumos exemplu.

8.2.2. Reacția BZ în sisteme neomogene

În 1970, Zaikin și Zhabotinski [64] au realizat reacția BZ în dispozitive experimentale, fără agitare, cu o singură dimensiune (o eprubetă subțire), cu două dimensiuni (un strat subțire de amestec reactant într-o sticlă petri) și cu trei dimensiuni. Cînd amestecul reactant nu se agită, întotdeauna s-a observat apariția unei structuri (ordini) spațio-temporale. Toate structurile spațio-temporale obținute în reacția BZ fără agitare sînt compuse din unde transversale periodice [81]. Cu privire la cauza apariției acestor structuri spațio-temporale există două interpretări foarte diferite. Pe de o parte se poate accepta un punct de vedere determinist, susținut de Ortoleva și Ross [82] și, de asemenea, de Tyson și Fife [83]; aceștia susțin că heterogenitatea amestecului reactant ar fi singura cauză a nașterii centrelor de la care pornesc undele transversale. Pe de altă parte, școala de la Bruxelles (Walgraef, 1983; Nicolis, 1984) [84, 85] susține că apariția structurilor spațio-temporale s-ar datora fluctuațiilor din interiorul sistemului care, inițial, a fost perfect omogen. Școala de la Bordeaux a încercat să rezolve experimental aceste controverse [86].

Însă, oricare ar fi cauza apariției acestor structuri, Zaikin și Zhabotinski [64] au pus în evidență, experimental, că, în anumite condiții, într-un mediu inițial omogen, apar centre neomogene, care generează periodic unde transversale (fig. 8.3.) O rupere a frontului undei transversale induce unde sub formă de spirală într-un mediu bidimensional (fig. 8.4).

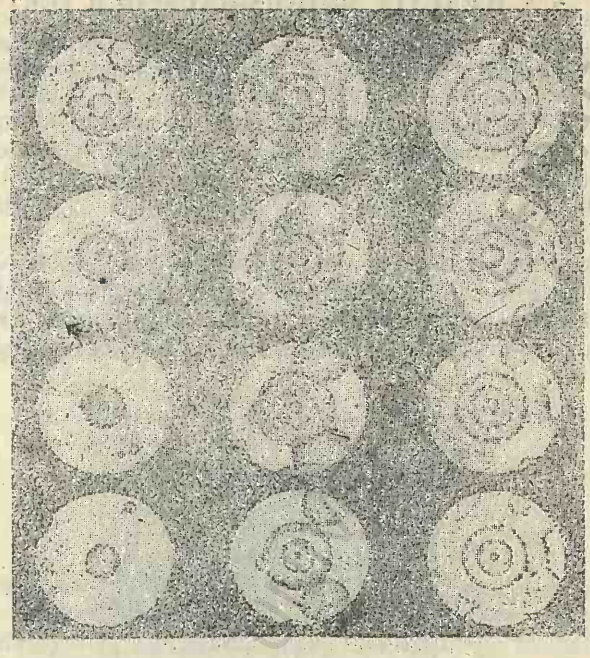


Fig. 8.3.

Fig. 8.4

BCU IASI / CENTRAL LIBRARY

8.3. REACȚIA BRIGGS-RAUSCHER (BR)

După cum s-a mai spus, Briggs și Rauscher, în 1973, au reluat reacția oscilantă a lui Bray [54]. Autorii menționați au realizat reacția BR într-un sistem închis bine agitat [69]. Amestecul reactant avea următoarea compoziție inițială: $[KIO_3]_0 = 6{,}7 \cdot 10^{-2} M$; $[H_2O_2]_0 = 1{,}2\ M$; $[HClO_4]_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-2} M$; $[CH_2(COOH)_2]_0 = 5{,}0 \cdot 10^{-2}\ M$ și $[Mn(SO_4)_2]_0 = 6{,}7 \cdot 10^{-3} M$.

Deoarece reacția s-a realizat în sistem închis se înțelege că durata oscilațiilor nu a fost mare (~7 minute), iar amplitudinea oscilațiilor a descrescut pînă cînd sistemul, în cele din urmă, a atins starea de echilibru (fig. 8.5).

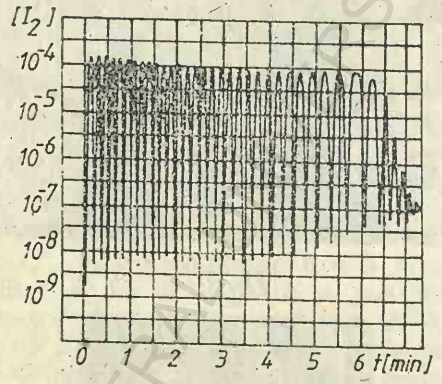


Fig. 8.5.

Luînd în considerație teoria termodinamicii neliniare dezvoltată de școala de la Bruxelles, școala de la Bordeaux (Pacault, Vidal, Hanusse, De Kepper, Boissonade, Rossi, Roux, Argoul, Bodet, Richetti etc.) a arătat că apariția oscilațiilor chimice depinde de structura internă a sistemului reactant, dar menținerea acestora, oricît dorim, poate fi realizată numai în sisteme deschise supuse unor constrîngeri. În acest scop, Pacault, De Kepper și Hanusse [43] au realizat reacția BR, pentru prima dată, într-un reactor cu alimentare în flux continuu și agitare perfectă (tehnica CSTR). Acest reactor permite controlul parametrilor de constrîngere din exterior (fig. 8.6). Reactorul

1 este alimentat cu un debit global constant de reactivi. Variația concentrației Mn^{2+} este urmărită prin intermediul electrozilor *2* și înregistrată cu înregistratorul *4*.

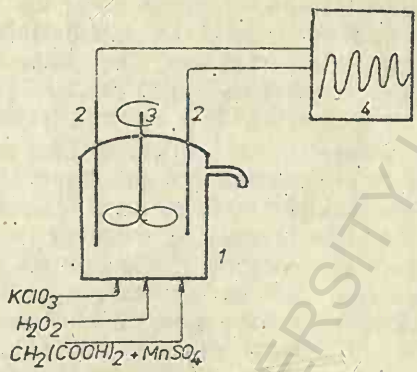


Fig. 8.6.

Ecuația caracteristică de evoluție temporală a acestui reactor alimentat continuu și perfect agitat depinde de constrîngerile ce-i sînt impuse, ca : fluxurile de alimentare cu soluțiile de reactivi, temperatura acestora T_0 (care este egală cu temperatura agentului de termostatare din mantaua reactorului) etc. Condițiile de funcționare în CSTR sînt de așa natură încît orice instabilitate ce ar putea să apară să nu fie datorată fenomenului termic. Ecuația de evoluție arată că, în aceste condiții, o reacție chimică a cărei viteză este funcție periodică de timp trebuie să dea naștere la o variație periodică a temperaturii.

Un astfel de sistem disipativ (reactor și reacție) oscilează oricît dacă, bineînțeles, reactorul este alimentat. În figura 8.7 se redau variațiile periodice ale unor parametri de răspuns, ca : concentrația I_2, concentrația Mn^{2+} și temperatura, puse în evidență după cum urmează : spectrofotometric (*a*), potențiometric (*b*) și, respectiv, termometric (*c*). Înregistrările au fost realizate simultan.

Acest sistem disipativ prezintă un ciclu limită stabil, așa cum au dovedit autorii menționați mai sus.

Într-adevăr, la $T = 298$ K, adăugarea în reactor a ionilor I^- perturbă ciclul limită, *A*, dar sistemul regăsește, imediat după perturbare, perioada sa proprie dacă canti-

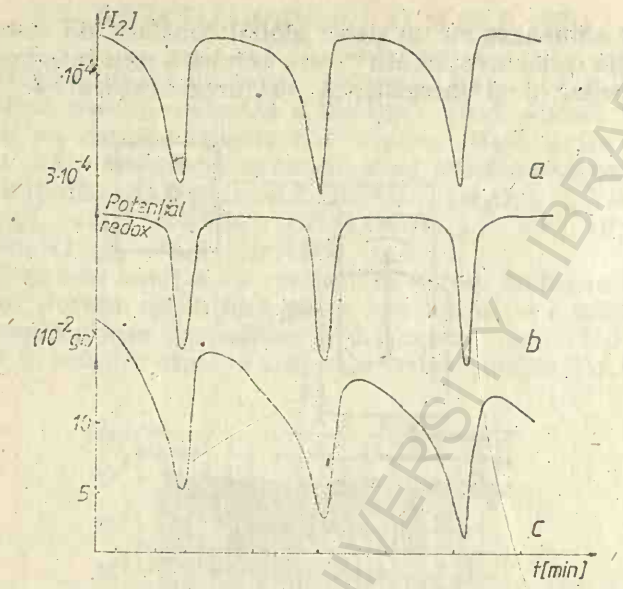


Fig. 8.7.

tatea de I^- adăugată este inferioară unui prag (fig. 8.8). Peste acest prag, sistemul evoluează spre o altă stare staționară stabilă, *B*, în care concentrația de I_2 este mare și pe care sistemul o poate menține nelimitat. Prin adăugare de acid malonic sau benzen, care are ca efect diminuarea concentrației iodului, se poate aduce sistemul din starea staționară stabilă în starea oscilantă (ciclu limită), *A*, de la care a fost îndepărtat prin adăugarea de I^- (fig. 8.8).

Fig. 8.8.

Pacault și colaboratorii au arătat că, pe seama unor astfel de sisteme oscilante, se poate defini un veritabil timp termodinamic, diferit de timpul mecanic sau timpul atomic. Avînd la bază sistemul disipativ discutat, autorii au construit un ceas termodinamic. Oscilația chimică induce o oscilație electrică care, la rîndul său, pune în mișcare acele unui ceas prin intermediul unui dispozitiv adaptat corespunzător. Ceasul se poate opri prin adăugare de KI și se poate porni cu acid malonic.

Asemenea sisteme disipative întreținute (prin alimentare din afară) după cum arată Pacault [43] sînt singurele care permit studiul complet al ciclurilor limită și domeniul de existență al acestora în spațiul constrîngerilor. Într-adevăr, dacă în reactorul alimentat cu un debit total mic se introduce o cantitate de KI, mai mare decît cea corespunzătoare celei de prag, apar cristale de iod metalic. Sistemul rămîne într-o stare staționară heterogenă. O mărire a debitului duce la dispariția iodului metalic, dar sistemul continuă să rămînă în starea staționară, dar omogenă.

Peste pragul debitului de alimentare, sistemul evoluează rapid spre un ciclu limită (fig. 8.8).

De asemenea, sistemele disipative realizate datorită reactorului permit evitarea unor erori de interpretare la care ar putea conduce utilizarea sistemelor închise, necontrolate. Iată un exemplu studiat de Pacault și colaboratorii care confirmă cele de mai sus [43]. Un reactor alimentat în flux continuu cu reactivi de compoziție inițială: $[KIO_3]_0 = 4{,}4 \cdot 10^{-2} M$; $[H_2O_2]_0 = 3{,}75 \cdot 10^{-1} M$; $[HClO_4]_0 = 5{,}5 \cdot 10^{-2} M$: $[MnSO_4]_0 = 4 \cdot 10^{-3} M$ prezintă oscilații periodice de tip ciclu limită cu perioada 14,1 s la $T = 298$ K. Același amestec, într-un reactor închis, nu dă naștere unei reacții oscilante.

După 1980, tehnica reacțiilor oscilante în CSTR, realizată de școala de la Bordeaux, a fost preluată de mai multe laboratoare din lume, printre care: Oregon, Brandeis, Marsilia, Austin, Iași etc. La Iași, grupul nostru a început să studieze stabilitatea sistemelor chimice cu autoorganizare la perturbațiile din exterior, introduse cu o anumită frecvență.

8.4. STUDIUL REACȚIEI BR PRIN DIAGRAMA BOISSONADE-DE KEPPER

Folosind această diagramă, Boissonade și De Kepper au studiat reacția BR și BZ în CSTR. Ei au găsit că, printre multe alte fenomene, reacția BR prezintă o bistabilitate între două stări staționare, care, în anumite condiții, conduce la oscilații autonome și, de asemenea, o bistabilitate între o stare staționară și o stare oscilantă, care poate duce la oscilații complexe [51].

Să reamintim că parametrii de constrîngere în cazul realizării reacției BR în CSTR sînt: $[KIO_3]_0$; $[H_2O_2]_0$; $[CH_2(COOH)_2]_0$, $[HClO_4]_0$; $[MnSo_4]_0$; θ — timpul de staționare; T — temperatura.

Parametrii de răspuns sînt: densitatea optică la 460 nm, care este proporțională cu concentrația iodului din sistem, și diferența de potențial electric între electrodul de platină și electrodul de referință $Hg—Hg_2SO_4$.

Se va analiza primul caz (bistabilitatea între două stări staționare).

S-a arătat că un sistem bistabil poate fi transformat într-un oscilator dacă există o specie Z care ia naștere în interiorul sistemului, dar care poate fi introdusă și din afară, capabilă să reacționeze cu o substanță introdusă în sistem sau cu oricare specie din sistem și să conducă astfel la mărirea concentrației unei substanțe care să reprezinte tocmai unul dintre parametrii de constrîngere ce se menține la o valoare constantă din exterior.

În cazul reacției BR parametrul de constrîngere studiat este KIO_3, iar specia Z este iodul, I_2. Într-adevăr, iodul pune în libertate KIO_3 conform reacției [87]:

$$I_2 + 5\,H_2O_2 \rightarrow 2\,IO_3^- + 2\,H^+ + 4\,H_2O$$

Deci, diagrama de fază Boissonade-De Kepper va fi construită în planul ($[I_2]_0$, $[KIO_3]_0$), toate celelalte constrîngeri rămînînd constante (fig. 8.9).

Trebuie să se facă o deosebire între $[I_2]_0$ care reprezintă concentrația iodului introdus din afară și $[I_2]$ care se găsește în interiorul sistemului și a cărei concentrație este urmărită prin parametrul de răspuns (densitatea optică). Experimental s-au pus în evidență două stări staționare. Frontierele stabilității acestora sînt date de

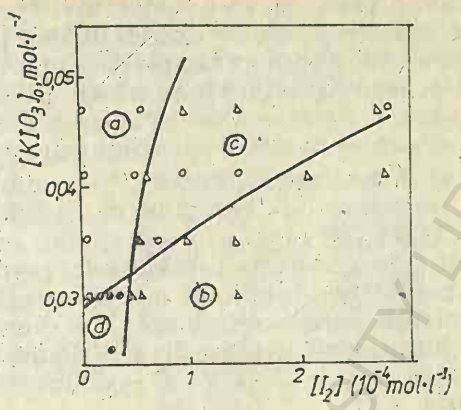


Fig. 8.9.

liniile ce se intersectează și împart planul în patru regiuni : **a** — o regiune de stabilitate a stării staționare *1*, caracterizată printr-o concentrație mare de iod și o valoare mare a diferenței de potențial E (fig. 8.10) ; **b** — o regiune de stabilitate a stării staționare *2*, care are o concentrație mică de iod și o valoare mică a diferenței de potențial E ; **c** — o regiune de bistabilitate între stările *1* și *2* ; **d** — o regiune a oscilațiilor susținute. În această regiune, nici starea *1* nici starea *2* nu sînt stabile și corespund unor stări pseudostabile. Aceasta poate fi observat în figura 8.10

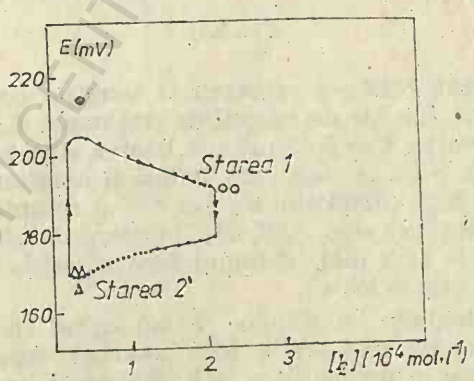


Fig. 8.10

care reprezintă proiecția ciclului limită în spațiul parametrilor de răspuns ($[I_2]$, E). Pe traiectoria de tip ciclu limită punctele sînt echidistante în timp. Aceasta arată că există două părți pe traiectorie cu viteze relativ joase (densitatea mare de puncte). Să observăm că această densitate mare de puncte este chiar în stările quasisaționare *1* și *2*.

Cazul al doilea (bistabilitatea între o stare staționară și o stare oscilantă) este construit în spațiul constrîngerilor (θ, $[CH_2(COOH)_2]_0$). În acest spațiu, experimental, au fost puse în evidență următoarele patru domenii: a — un domeniu de stabilitate *a* stării staționare *1*, în care concentrația iodului este mare; b — domeniul oscilațiilor întreținute simple (starea *2*); c — domeniul de bistabilitate dintre stările *1* și *2*; d — domeniul oscilațiilor complexe (fig. 8.11).

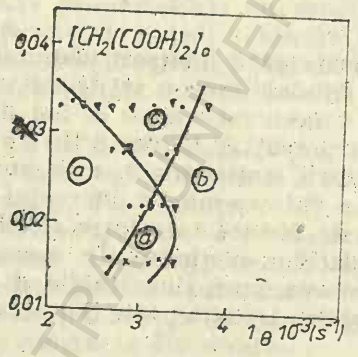


Fig. 8.11.

În figura 8.12 s-a reprezentat variația concentrației iodului I_2 în funcție de timpul de staționare θ. Să observăm că, pentru $\theta = 5{,}45$ minute, starea staționară *1* este stabilă (fig. 8.12, *A*) așa cum indică și diagrama de fază din figura 8.11 (domeniul a). La $\theta = 5$ minute se obțin oscilații complexe (fig. 8.12, *B*). La timp de staționare și mai mic $\theta = 4{,}80$ min, sistemul face tranziția spre oscilații simple (fig. 8.12, *C*).

Boissonade și De Kepper [5] au arătat că în ambele cazuri discutate mai sus a fost observat fenomenul de excitabilitate în domeniile a și b. Mai mult, oscilațiile în domeniul d pornesc brusc cu amplitudine mare chiar de pe

linia de frontieră. S-a arătat (v. paragraful 6.2) că acest fenomen este caracteristic bifurcației suberitice Hopf.

Importanța diagramei Boissonade-De Kepper astăzi este pe deplin recunoscută pentru utilitatea sa. Diagrama

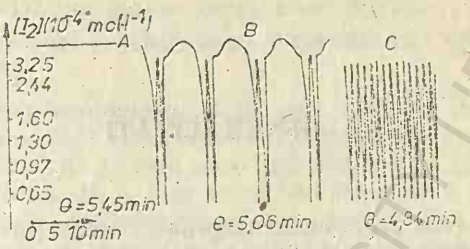


Fig. 8.12.

a fost aplicată de către autori și la studiul reacției BZ [52]. Și în acest caz s-a găsit că sistemul prezintă o bistabilitate care-l poate transforma într-un oscilator. De asemenea, am arătat numărul mare de reacții oscilante care s-au descoperit prin utilizarea diagramei. Spațiul nu ne permite să insistăm mai mult.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9. EVOLUȚIA SISTEMELOR CU AUTOORGANIZARE DE LA CELE MAI SIMPLE LA CELE MAI COMPLEXE

9.1. GENERALITĂȚI

Astăzi este recunoscut faptul că evoluția sistemelor biologice a fost posibilă numai datorită erorilor în replicarea acizilor nucleici. Erorile în replicare pot conduce la mutații, iar noile specii care apar se numesc mutanți. Rezultă că erorile în replicare reprezintă sursa principală de noi informații genetice [88—90].

Schrödinger [19], Eigen [88, 89] și Prigogine [60] afirmă că aceste erori în replicare pot fi considerate ca fluctuații.

Se cunoaște că fluctuațiile sînt întîmplătoare, independente de mediul exterior. Karl Popper arată că *mutațiile la nivel genetic nu sînt numai aleatoare ci și complet oarbe în două sensuri, și anume*:

a) mutațiile nu sînt în nici un fel orientate spre un scop;

b) supraviețuirea sau moartea unei mutații (mutant) nu poate influența mutațiile viitoare, nici chiar frecvența sau probabilitatea apariției lor [91].

Dintre toți mutanții care apar se va amplifica numai acela care are o structură mai favorabilă decît alți mutanți mai puțin avantajați [89].

Pentru ca mutantul mai avantajat să se amplifice trebuie ca sistemul să fie menținut departe de echilibrul termodinamic, așa cum vom dovedi în acest capitol.

În cele ce urmează, vom arăta, intuitiv, ce reprezintă o eroare în replicarea unei macromolecule de ADN.

Acizii nucleici (ADN) sînt polinucleotide. Nucleotidele la rîndul lor sînt compuse din [92, 93]:

— o bază purinică sau pirimidinică;

— o monozaharidă, și anume o pentoză (2-dezoxi-D-riboză);

— un rest de acid fosforic esterificat cu una din grupările hidroxil ale pentozei.

În ADN se găsesc două baze purinice; adenina (A) și guanina (G) și două baze pirimidinice; citozina (C) și timina (T).

Macromoleculele de acizi sînt răsucite în forma unei duble elice. Cele două elice sînt orientate cu resturile de pirimidină și de purină spre interior, astfel că fiecare rest de pirimidină stă în fața unui rest de purină și sînt legate prin legături de hidrogen; două între A și T și trei între G și C, ceea ce le conferă o anumită stabilitate.

Conform teoriei Watson-Crick, informația conținută într-o elice dublă de ADN constă în succesiunea exact determinată a perechilor de pirimidine-purine [93]. Informația genetică este deci scrisă prin intermediul unui alfabet format din patru litere A—T, T—A, G—C, C—G. Duplicarea ADN-ului se produce astfel încît cele două elice care îl compun se despart și fiecare dintre ele funcționează ca o matrice (templată) pentru o nouă elice de ADN. Cele două duble elice de ADN care iau naștere sînt compuse fiecare dintr-o elice veche și una nouă [92]. În figura 9.1 se arată cum elicea dublă inițială se desface (sub acțiunea unei enzime) începînd de jos și cum fiecare ramură fixează succesiv o mononucleotidă din soluție conform alfabetului de mai sus.

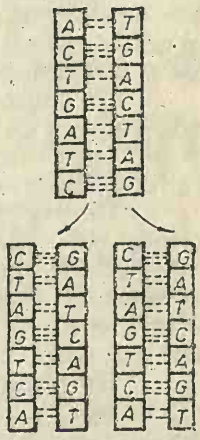


Fig. 9.1.

Să observăm că dintr-o elice dublă de ADN au luat naștere două duble elice perfect identice. Deoarece legăturile de hidrogen dintre bazele pirimidinice și purinice sînt slabe, este posibil ca de adenină să nu se lege, prin legături de hidrogen, timina ci citozina și astfel să poată apărea o eroare în replicarea ADN-ului. Astfel una dintre dublele elice care vor apărea nu va mai fi identică cu dubla elice părinte.

9.2. EVOLUȚIA PREBIOTICĂ PRIN HIPERCICLURI. TEORIA LUI EIGEN

Să revenim la ecuația (6.8):

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i = f_i(\{x_i\}, \{k_z\}, \{\lambda_j\}) \qquad (9.1)$$

În cazul sistemelor care conțin specii $\{x_i\}$ cu proprietăți de replicare, funcțiile f_i sînt destul de complicate, deoarece apar erori în replicarea (copierea) acestor specii, rezultînd alte specii (mutanți) tot cu proprietăți de replicare.

În (9.1), $\{x_i\}$ reprezintă tocmai concentrația acestor specii $\{X_i\}$, iar $\{\lambda_j\}$ desemnează fluxurile externe care alimentează sistemul, ca de exemplu: concentrația unor enzime ce catalizează procesul de replicare, concentrația nucleotidelor, concentrația substanțelor bogate în energie chimică (ordonată) etc.

Eigen [88], Eigen și Schuster [89, 98] și Tyson [94] au arătat că deși funcțiile f_i din (9.1) sînt complexe, acestea pot fi descompuse în mai mulți termeni:

— Un termen de reproducere, $+f_i(x, k, \lambda)\cdot x_i$. Acesta indică viteza de reproducere a speciilor X_i prin procesul de replicare care, desigur, este proporțională cu concentrațiile x_i ale speciilor respective.

— Un termen de dispariție, $-R_i(x, k, \lambda)\cdot x_i$. Acest termen redă viteza de dispariție a speciei X_i. Pentru a avea $f_i > R_i$ trebuie ca fluxul substanțelor bogate în energie care alimentează sistemul să fie destul de mare. Numai astfel sistemul este menținut departe de echilibrul termodinamic.

— Un termen de mutație, $+\varepsilon_{ij}x_j$, care reflectă viteza de apariție a speciei j ce a luat naștere din erorile de replicare a speciei i. Cu aceste precizări, ecuația (9.1) devine:

$$\dot{x} = (f_i - R_i)x_i = \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij}\cdot x_j; \quad i = 1, \ldots, n \qquad (9.2)$$

Luînd în considerație procesele reale care au loc în astfel de sisteme, ecuația (9.2) poate fi explicată și mai mult. Într-adevăr, deoarece speciile X_i au proprietăți de replicare oricînd pot apărea erori de autocopiere. Din acest

motiv trebuie introdus un factor Q_i care să măsoare exactitatea (fidelitatea) copierii. Deci se va lua:

$$f_i x_i = A_i Q_i x_i \tag{9.3}$$

unde: A_i reprezintă constanta vitezei de reproducere a speciei X_i; Q_i este numit de Eigen drept factor de calitate. Acesta redă fracțiunea de replicări corecte ale speciei X_i și deci $0 < Q \leqslant 1$. Diferența $1-Q_i$ măsoară erorile în replicarea speciei X_i și este complementul lui Q_i. Această diferență reflectă tocmai mutabilitatea. De asemenea, termenul de dispariție se scrie:

$$R_i x_i = [D_i - \varphi_0(t)]x_i \tag{9.4}$$

unde: D_i reprezintă constanta vitezei de distrucție, iar $D_i x_i$ este viteza de distrucție a speciei X_i datorită proceselor chimice. Termenul $\varphi_0(t)x_i$ redă fluxul cu care se îndepărtează speciile X_i (polinucleotidele) produse în exces datorită procesului de replicare. În felul acesta, concentrațiile tuturor speciilor Σx_i din interiorul sistemului pot fi controlate tocmai prin $\varphi_0(t)x_i$. Cu aceste mențiuni, avem:

$$\dot{x}_i = [A_i Q_i - D_i]x_i + \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j - \varphi_0(t)x_i \tag{9.5}$$

În ecuația (9.5), care descrie evoluția temporală a unui sistem deschis, metabolismul este reflectat de formarea spontană, $A_i Q_i x_i$, și distrucția, $D_i x_i$, a speciilor moleculare X_i. Termenul de spontan desemnează faptul că ambele reacții, atît de formare cît și de distrucție, au afinitatea pozitivă, deci nici una nu este mutual reversibilă.

Dacă se presupune că $Q_i = 1$, adică se neglijează toate erorile de replicare ($\varepsilon_{ij} = 0$) și că $\varphi_0 = constant$, atunci soluția ecuației (9.5) este dată de:

$$x_i(t) = x_{i(0)} \exp\{[A_i - D_i - \varphi_0]t\}; \quad i = 1, \ldots, n \tag{9.6}$$

Din (9.6) rezultă că concentrațiile tuturor speciilor pentru care $A_i > D_i + \varphi_0$ vor crește în timp, iar concentrațiile speciilor pentru care $A_i < D_i + \varphi_0$ vor tinde spre zero. Acest caz reflectă fenomenul de *segregație*. În aceste condiții nu poate exista fenomenul de *competiție* și implicit de *selecție*.

În procesul de replicare a speciei X_i se produce fie specia X_i cu viteza $A_i Q_i x_i$, fie specia $X_{j(j \neq i)}$ cu viteza $A_i(1 - Q_i)x_i$, datorită erorilor în replicarea speciei X_i.

Dacă numărul de erori în replicarea speciei X_i (cînd rezultă X_j) este egal cu numărul de erori în replicarea speciei X_j (cînd rezultă X_i), și acest număr rămîne constant în timp, atunci avem :

$$\sum_i A_i(1 - Q_i)x_i = \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j \tag{9.7}$$

Pentru a avea selecție trebuie să existe o competiție între speciile cu proprietăți de replicare. Competiția apare de îndată ce se aplică constrîngeri din exteriorul sistemului, de exemplu printr-o limitare a fluxului de alimentare a sistemului. Această constrîngere conduce imediat la un număr constant de specii X_i. Deci :

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = constant \tag{9.8}$$

Este evident că această condiție poate conduce la o selecție, deoarece orice creștere a concentrației unei specii X_i implică, în mod necesar, o descreștere a concentrației altor specii, astfel încît condiția (9.8) să fie satisfăcută. Luînd în considerație această condiție, din (9.5), rezultă că $\Sigma \dot{x}_i = 0$.

Dacă în (9.5) se însumează se obține :

$$\sum_i A_i Q_i x_i - \sum_i D_i x_i - \varphi_0 \sum_i x_i = -\sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j \tag{9.9}$$

Din (9.7) rezultă :

$$\sum_i A_i x_i - \sum_i A_i Q_i x_i = \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j \tag{9.10}$$

Adunînd (9.9) cu (9.10) rezultă că A_i, D_i și φ_0 trebuie să satisfacă următoarea condiție :

$$\sum_i (A_i - D_i)x_i = \varphi_0 \sum_i x_i \tag{9.11}$$

Cu ajutorul ecuației (9.11) se definește :
— productivitatea de exces

$$E_i = A_i - D_i \tag{9.12}$$

— productivitatea de exces medie

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i x_i}{\sum_i x_i} \tag{9.13}$$

Ecuaţia (9.5) poate fi scrisă astfel:

$$\sum_i \dot{x}_i = (A_i Q_i - D_i - \varphi_0) x_i + \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j \tag{9.14}$$

Notăm:

$$W_i = A_i Q_i - D_i \tag{9.15}$$

W_i — reprezintă valoarea selectivităţii.

Din (9.11), luînd în consideraţie (9.13), rezultă:

$$\varphi_0 = \frac{\sum_i (A_i - D_i) x_i}{\sum_i x_i} = \bar{E} \tag{9.16}$$

Cu (9.15) şi (9.16), ecuaţia (9.14) devine:

$$\sum_i \dot{x}_i = (W_i - \bar{E}) x_i + \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} x_j \tag{9.17}$$

Dacă $Q_i = 1$; $\varepsilon_{ij} = 0$ din (9.15) rezultă că $W_i = E_i$. În acest caz (9.17) se scrie:

$$\sum_i \dot{x}_i = (E_i - \bar{E}) x_i; \quad i = 1, \ldots, n \tag{9.18}$$

Ecuaţia (9.18) este neliniară, deoarece $\bar{E}$ este funcţie de toate concentraţiile x_i şi deci nu poate fi integrată. Neliniaritatea este introdusă de (9.8) şi (9.11). Soluţia ecuaţiei (9.18) poate fi vizualizată prin figura 9.2. Într-adevăr, din (9.18) rezultă, cel puţin calitativ, că toate speciile cu $E_i < \bar{E}$ mor în timp, în afară de una sau o clasă degenerată, pentru care $E_i > \bar{E}$ [90].

Studii experimentale asupra selecţiei care se realizează între polinucleotide cu proprietăţi de replicare au fost efectuate de Spiegelman [95].

Natura competiţiei descrisă de ecuaţia (9.17) este ilustrată foarte bine pe un exemplu al *autoreproducerii hipercicluri*lor *autocatalitice* redat în figura 9.3 [88—90].

Hiperciclurile se compun din polinucleotide (acizi nucleici), notate cu I_i, și proteine, E_i. Acizii nucleici au proprietatea de a se replica, dar, în același timp, catali-

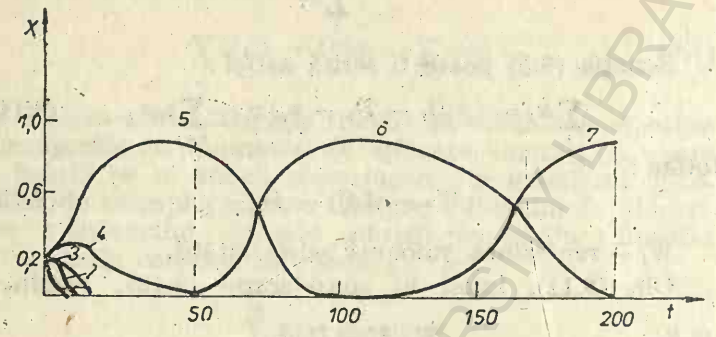


Fig. 9.2.

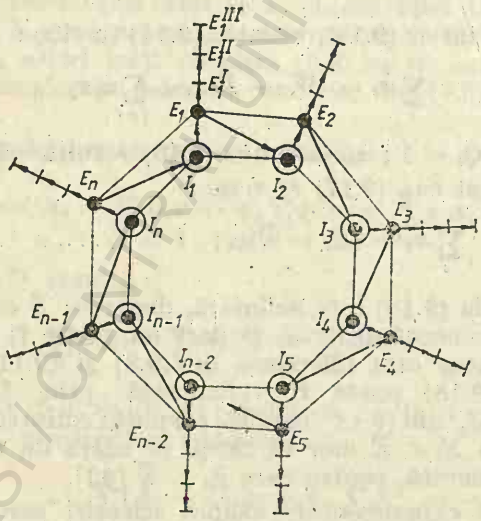


Fig. 9.3.

zează și sinteza proteinelor. De asemenea, replicarea fiecărei polinucleotide I_i este catalizată de o proteină E_{i-1}.

BUJIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această cataliză încrucișată dintre polinucleotide și proteine se poate închide într-un ciclu. Acest ciclu (hiperciclu) are o oarecare stabilitate.

Să presupunem că, datorită erorilor în replicare, se obține un nou hiperciclu (ciclu) cu laturile mai mari. Ca o consecință a condiției de conservare (9.8), acest nou hiperciclu intră în competiție cu cel original. Dintre mai multe competiții numai una poate supraviețui în cantități apreciabile. Aceea care supraviețuiește este caracterizată prin cea mai mare valoare a selectivității (9.15). Un sistem (hiperciclu) va fi susceptibil la erori în replicare și va evolua mai departe numai dacă nu are o suficientă stabilitate. Aceste căutări ale sistemului către o stabilitate optimă redă o semnificație mai precisă a principiului Darwinian *supraviețuirea celui mai apt*. Starea finală va fi un sistem cu o stabilitate structurală mare și deci foarte stabil la erori. Acest ultim sistem ar putea fi gîndit ca un *precursor al codului genetic* [18, 89].

9.3. EVOLUȚIA SISTEMELOR CU AUTOORGANIZARE PRIN ERORI ÎN REPLICAREA *ULTIMEI* SPECII DIN SISTEM

În acest subcapitol se propune o altă cale posibilă de evoluție a sistemelor cu autoorganizare, dată de Bourceanu și Moroșanu [96].

Pentru a obține un sistem cu autoorganizare mai complex, cu un număr mai mare de specii intermediare (un număr mai mare de reacții în interiorul sistemului), dintr-un sistem cu autoorganizare mai puțin complex, s-a luat în considerație că în orice sistem în care au loc reacții de replicare pot apărea erori în replicarea speciilor cu proprietăți autocatalitice, dînd naștere, așa cum s-a arătat, la noi specii cu proprietăți autocatalitice (replicare).

Am văzut că tocmai aceste erori ar putea fi considerate ca fluctuații ([60, 88–90]

În acest scop s-a pornit de la următorul sistem cu autoorganizare, cu trei specii intermediare, propus de Hanusse [97].

$$(H)\begin{cases} A + X_1 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2X_1 & (a) \\ X_1 + X_2 \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} 2X_2 & (b) \\ X_2 + X_3 \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} 2X_3 & (c) \\ X_1 + X_3 \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} X_1 + B & (d) \end{cases}$$

în care : X_1, X_2, X_3 sînt specii cu proprietăți autocatalitice.

Acum, presupunem că, într-un interval de timp extrem de scurt, Δt, au loc erori în replicarea speciei X_3 cînd ia naștere specia X_4, tot cu proprietăți de replicare. Deci, numai în acest interval de timp vor avea loc următoarele două reacții în interiorul sistemului :

$$X_2 + X_3 \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+(1-\varepsilon)}{\rightleftharpoons}} 2X_3 \qquad (H\,;\, c)$$

$$X_2 + X_3 \xrightarrow{k_3^+} 2X_4 \qquad (m)$$

unde ε reprezintă un parametru care măsoară intensitatea fluctuației (a erorii în replicarea speciei X_3) și este extrem de mic.

Din acest motiv și concentrația inițială a speciei noi, X_4, care apare este foarte mică. O dată cu apariția noii specii, X_4, sistemul (H) face tranziția la un alt sistem (E_1)

cu patru specii cu proprietăți autocatalitice, deci mai complex. Prezentăm, în cele ce urmează, noul sistem (E_1):

$$(E_1)\begin{cases} A + X_1 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2X_5 & (a) \\ X_1 + X_2 \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} 2X_2 & (b) \\ X_2 + X_3 \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} 2X_3 & (c) \\ X_3 + X_4 \underset{k_5^-}{\overset{k_5^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (e) \\ X_1 + X_3 \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} X_1 + B & (d) \\ X_2 + X_4 \underset{k_6^-}{\overset{k_6^+}{\rightleftharpoons}} X_2 + B_1 & (f) \\ A_1 + X_4 \underset{k_7^-}{\overset{k_7^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (g) \end{cases}$$

Prin același mecanism a fost obținut sistemul (E_2) din (E_1), prin eroarea și replicarea speciei X_4, rezultînd specia X_5.

$$\begin{cases} A + X_1 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2X_1 & (a) \\ X_1 + X_2 \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} 2X_2 & (b) \\ X_2 + X_3 \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} 2X_3 & (c) \\ X_3 + X_4 \underset{k_5^-}{\overset{k_5^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (e) \end{cases}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$(E_2)\begin{cases} X_4 + X_5 \underset{k_8^-}{\overset{k_8^+}{\rightleftharpoons}} 2X_5 & (h) \\ X_1 + X_3 \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} X_1 + B & (d) \\ X_2 + X_4 \underset{k_6^-}{\overset{k_6^+}{\rightleftharpoons}} X_2 + B_1 & (f) \\ X_3 + X^5 \underset{k_9^-}{\overset{k_9^+}{\rightleftharpoons}} X_3 + B_2 & (i) \\ A_1 + X_4 \underset{k_7^-}{\overset{k_7^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (g) \end{cases}$$

Prin erori în replicarea speciei X_5 se obține specia X_6, iar sistemul face tranziția de la (E_2) la (E_3):

$$(E_3)\begin{cases} A + X_1 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2X_1 & (a) \\ X_1 + X_2 \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} 2X_2 & (b) \\ X_2 + X_3 \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} 2X_3 & (c) \\ X_3 + X_4 \underset{k_5^-}{\overset{k_5^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (d) \\ X_4 + X_5 \underset{k_8^-}{\overset{k_8^+}{\rightleftharpoons}} 2X_5 & (h) \\ X_5 + X_6 \underset{k_{10}^-}{\overset{k_{10}^+}{\rightleftharpoons}} 2X_6 & (j) \\ X_1 + X_3 \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} X_1 + B & (d) \end{cases}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$
\begin{cases}
X_2 + X_4 \underset{k_6^-}{\overset{k_6^+}{\rightleftharpoons}} X_2 + B_1 & (f) \\
X_3 + X_5 \underset{k_9^-}{\overset{k_9^+}{\rightleftharpoons}} X_3 + B_2 & (i) \\
X_4 + X_6 \underset{k_{11}^-}{\overset{k_{11}^+}{\rightleftharpoons}} X_4 + B_3 & (k) \\
A_1 + X_4 \underset{k_7^-}{\overset{k_7^+}{\rightleftharpoons}} 2X_4 & (g) \\
A_2 + X_5 \underset{k_{12}^-}{\overset{k_{12}^+}{\rightleftharpoons}} 2X_5 & (l)
\end{cases}
$$

În aceeași manieră se pot obține sisteme cu 7,8 ... n specii intermediare [96].

Se observă că, de fiecare dată, s-a considerat că noile specii care apar sînt obținute ca rezultat al erorilor în replicarea speciei indexate cu numărul maxim din vechiul sistem. De asemenea, s-a considerat că specia care apare manifestă calități superioare în raport cu specia din care a rezultat.

În sistemele de mai sus, A, A_1, A_2 reprezintă substanțele care alimentează sistemele, iar B, B_1, B_2, B_3 sînt substanțele care sînt eliminate din sisteme. În cadrul aceluiași sistem, concentrațiile acestor substanțe sînt menținute constante, adică gradientul sub care se menține sistemul este constant. Concentrațiile substanțelor A, A_1 și A_2 iau valori diferite în funcție de complexitatea sistemelor (v. tabelul 9.1).

$X_i (i = 1,2, \ldots, 6)$ sînt speciile cu proprietăți de replicare ce oscilează, așa cum vom dovedi, periodic în timp, k_ρ^+ reprezintă constantele de viteză ale reacțiilor directe, iar k_ρ^- ale reacțiilor inverse.

S-a presupus, $k_\rho^+ = 1 (\rho = 1,2, \ldots, 12)$, iar $k_\rho^- = 0,1$. Totuși, pentru reacțiile (a), (d), (f), (i), (k), (g) și (l), care realizează schimb de substanță cu mediul exterior, constantele de viteză inverse s-au luat :

$$k_1^- = k_4^- = k_6^- = k_7^- = k_9^- = k_{11}^- = k_{12}^- = 10^{-15}$$

S-au luat pentru aceste reacții și constantele inverse pentru a putea calcula afinitatea globală a sistemelor propuse, conform cu ecuația:

$$\sum_{\rho} \mathcal{A}_{\rho} = RT \sum_{\rho} \ln \frac{v_{\rho}^{+}}{v_{\rho}^{-}} \tag{9.19}$$

Sistemele de ecuații diferențiale (DE) care descriu evoluția temporală a sistemelor (H), (E_1), (E_2) și (E_3) sînt următoarele:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Ax_1 - k_1^- x_1^2 - x_1x_2 + 0{,}1x_2^2 \\ x_1x_2 - 0{,}1x_2^2 - x_2x_3 + 0{,}1x_3^2 \\ x_2x_3 - 0{,}1x_3^2 - x_1x_3 + k_4^- x_1 B \end{pmatrix} \quad (H.DE)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Ax_1 - k_1^- x_1^2 - x_1x_2 + 0{,}1x_2^2 \\ x_1x_2 - 0{,}1x_2^2 - x_2x_3 + 0{,}1x_3^2 \\ x_2x_3 - 0{,}1x_3^2 - x_3x_4 + 0{,}1x_4^2 - x_1x_3 + k_4^- x_1 B \\ x_3x_4 - 0{,}1x_4^2 - x_2x_4 + k_6^- x_2 B_1 + A_1x_4 - k_7 x_4^2 \end{pmatrix} \quad (E_1 \cdot DE)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} Ax_1 - k_1^- x_1^2 - x_1x_2 + 0{,}1x_2^2 \\ x_1x_2 - 0{,}1x_2^2 - x_2x_3 + 0{,}1x_3^2 \\ x_2x_3 - 0{,}1x_3^2 - x_3x_4 + 0{,}1x_4^2 - x_1x_3 + k_4^- x_1 B \\ x_3x_4 - 0{,}1x_4^2 - x_4x_5 + 0{,}1x_5^2 - x_2x_4 + k_6^- x_2 B_1 + A_1x_4 - k_7^- x_4^2 \\ x_4x_5 - 0{,}1x_5^2 - x_3x_5 + k_9^- x_3 B_2 \end{pmatrix} \quad (E_2 \cdot DE)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} A x_1 - k_1^- x_1^2 - x_1 x_2 + 0{,}1 x_2^2 \\ x_1 x_2 - 0{,}1 x_2^2 - x_2 x_3 + 0{,}1 x_3^2 \\ x_2 x_3 - 0{,}1 x_3^2 - x_3 x_4 + 0{,}1 x_4^2 - x_1 x_3 + k_4^- x_1 B \\ x_3 x_4 - 0{,}1 x_4^2 - x_4 x_5 + 0{,}1 x_5^2 - x_2 x_4 + k_6^- x_2 B_1 + A_1 x_4 - k_7^- x_4^2 \\ x_4 x_5 - 0{,}1 x_5^2 - x_5 x_6 + 0{,}1 x_6^2 - x_3 x_5 + k_9^- x_3 B_2 + A_2 x_5 - k_{12}^- x_5^2 \\ x_5 x_6 - 0{,}1 x_6^2 - x_4 x_6 + k_{11}^- x_4 B_3 \end{pmatrix}$$

$(E_3 \cdot DE)$

În aceste sisteme de ecuații diferențiale, x_i reprezintă concentrațiile speciilor intermediare $X_i (i = 1, \ldots, 6)$.

Pentru toate sistemele de ecuații diferențiale de mai sus s-au calculat soluțiile stării staționare, deci pentru cazul $\mathrm{d}x_i/\mathrm{d}t = 0$. De asemenea, s-au determinat valorile proprii ale matricei $A = [a_{ij}]$ din (6.16):

$$\det (a_{ij} - \omega \delta_{ij}) = 0$$

Calea urmată este cea din capitolul 7 cînd s-a analizat Brusselatorul, numai că în acest caz se obțin ecuații de gradul trei, patru, cinci și șase în ω. Prin calcule numerice s-au determinat valorile proprii [96, 98]. Pentru toate sistemele s-a găsit cîte o valoare proprie cu $\omega_r > 0$ și $\omega_i \neq 0$. Din ω_i s-au calculat perioadele de oscilație $\tau = 2\pi/|\omega_i|$. Valorile concentrațiilor lui A, A_1, A_2, ale stărilor staționare $\{x_{0i}\}$ și perioadelor de oscilație sînt trecute în tabelul 9.1.

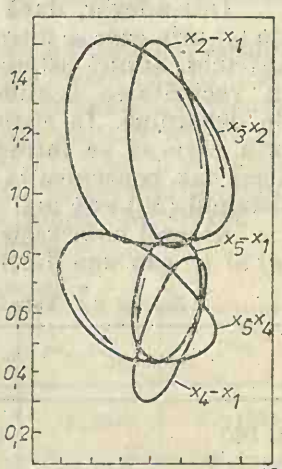


Fig. 9.4.

Prin metoda de integrare numerică Runge-Kutta s-a găsit că fiecare sistem propus admite oscilații periodice tip ciclu limită, iar ciclul limită este asimptotic stabil.

În figura 9.4 s-au reprezentat proiecțiile ciclului limită obținut prin integrare Runge-Kutta pe diferite plane de coordonate pentru sistemul $(E_2 \cdot DE)$. Deoarece toate sistemele prezintă oscilații periodice tip ciclu limită rezultă că sistemele sînt cu autoorganizare, adică concentrațiile, $\{x_i\}$, ale tuturor speciilor intermediare, $\{X_i\}$, oscilează periodic, în timp, cu aceeași frecvență. S-a mai menționat că, în cazul sistemelor cu autoorganizare între speciile intermediare X_i sau, în general, între părțile constituiente ale sistemelor cu autoorganizare, se realizează o coerență perfectă.

Din analiza acestor sisteme cu autoorganizare se impun cîteva concluzii de mare importanță:

1. Cu cît sistemul cu autoorganizare este mai complex, cu atît gradientul de concentrație trebuie să fie mai mare pentru a menține sistemul departe de echilibrul termodinamic. Deci, chiar dacă structura internă a sistemului ar permite o autoorganizare, aceasta nu s-ar putea realiza dacă sistemele nu ar fi alimentate din exterior peste valoarea corespunzătoare bifurcației Hopf.

Într-adevăr, dacă în sistemul (E_1) nu ar exista reacția (g) prin care se introduce substanța A_1 care alimentează sistemul, atunci sistemul ar tinde către o stare staționară, în vecinătatea echilibrului termodinamic, caracterizată de dezordine. În sistemul (E_2) nu există o altă reacție prin care să se introducă substanță din afară, dar, în acest caz, concentrația componentului A_1 care alimentează sistemul (E_2) este mai mare decît în cazul sistemului (E_1).

Aceeași observație pentru (E_3). Dacă ar lipsi reacțiile (g) și (l) sau una dintre ele, sistemul (E_3) ar cădea într-o

Tabelul 9.1. **Valorile concentrațiilor de alimentare, ale stărilor**

Sistemul	Starea staționară	Perioada (τ)
$(H.DE)$ $A = 1{,}05$	(1,0744; 1,1794; 1,0500)	4,4218
$(E_1.DE)$ $A = 100$; $A_1 = 0{,}75$	(0,6462; 1,02366; 0,5468; 0,6019)	5,3515
$(E_2.DE)$ $A = 1{,}00$; $A_1 = 1{,}25$	(0,6462; 1,2366; 0,5468; 0,6018; 0,5503)	5,1328
$(E_3.DE)$ $A = 1{,}00$; $A_1 = 1{,}25$; $A_2 = 1{,}00$	(0,6777; 1,2193; 0,5837; 0,5316; 0,6377: 1,0604)	5,0703

stare de dezordine. Aşa cum a rezultat şi din partea teoretică, ordinea apare şi se menţine departe de echilibrul termodinamic, prin consum de energie şi substanţă din afară.

2. Specia nouă care ia naştere în sistem, ca urmare a erorilor în replicare, ca o fluctuaţie, apare într-o concentraţie extrem de mică. Însă, dacă această specie manifestă proprietăţi autocatalitice, structurale, superioare speciei din care a luat naştere, atunci concentraţia acesteia creşte rapid în timp, atingînd pe traiectoria tip ciclu limită concentraţii de acelaşi ordin de mărime ca şi ale celorlalte specii. Într-adevăr, pentru sistemul (E_3) drept condiţii iniţiale pentru integrarea numerică s-au luat $x_{01} = x_{02} = x_{03} = x_{04} = x_{05} = 0,2$, dar $x_{06} = 10^{-9}$. În acest caz, traiectoria, pornind din starea iniţială, atinge în scurt timp ciclul limită, unde concentraţia lui X_6 este de ordinul unităţilor. De subliniat că aceasta este posibil numai dacă noul sistem (E_3), cu un număr mai mare de specii intermediare faţă de E_2, conţine în plus reacţia *(1)* prin care se introduce substanţa A_2 din afara sistemului. Numai astfel noua specie care apare ca o fluctuaţie se poate amplifica, schimbînd total comportarea ulterioară a sistemului.

3. Tranziţia de la un sistem la altul prin apariţia unui nou intermediar reaminteşte evoluţia biologică. În acest context, noua specie care apare, cu proprietăţi autocatalitice ar putea fi interpretată ca un mutant avantajos, deoarece aceasta este capabilă să se amplifice şi să atingă concentraţii comparabile cu ale altor specii din interiorul sistemului. Aceasta confirmă aserţiunea lui Eigen şi Schuster cu privire la selecţia naturală.

staţionare şi ale entropiei produse într-o perioadă τ

S_i^τ	$S_{i,st}^\tau$	$\Delta_i S^\tau = S_i^\tau - S_{i,st}^\tau$	$P = \frac{S_i^\tau}{\tau}$	P_{st}
382,7115	367,8203	14,8911	86,5510	83,1833
530,3199	424,6373	78,6826	94,0521	79,3492
646,0958	519,0592	127,0366	125,8758	101,1259
931,2508	723,4409	207,8099	183,6677	142,6820

4. Privită într-un context mai general, de exemplu economic sau social, specia nouă care apare ca o fluctuație ar putea fi interpretată ca o *idee nouă*, ca o *inovație nouă*. Însă, și în acest caz, inovația sau ideea nouă ar putea schimba comportarea ulterioară a sistemului în interiorul căruia a apărut numai dacă sistemul primește energie sau substanță din exterior.

Iată deci că termodinamica ireversibilă a proceselor neliniare (numită și termodinamică generalizată) are largi aplicații nu numai în sistemele fizice, chimice sau biologice dar și în sistemele sociale sau economice cu condiția ca în interiorul acestora, între părțile constituiente, să se realizeze atît conexiuni directe cît și inverse. Tocmai aceste conexiuni introduc termeni neliniari care reprezintă o condiție necesară pentru un sistem cu autoorganizare.

9.4. ASPECTE TERMODINAMICE ALE EVOLUȚIEI SISTEMELOR CU AUTOORGANIZARE

Cînd sistemele sînt menținute departe de echilibrul termodinamic și cînd ecuațiile cinetice ale evoluției temporale sînt puternic neliniare, producția excesului de entropie, $\delta_x P$, devine negativă pentru $t > t_0$. În acest caz, starea staționară de neechilibru devine instabilă și, uneori, cînd structura internă o permite, sistemul execută oscilații periodice tip ciclu limită (v. paragraful 5.3).

Pînă în prezent nu au un răspuns satisfăcător următoarele întrebări: Există vreo mărime termodinamică capabilă să caracterizeze structurile ordonate (disipative) ca unice posibile? Dintre mai multe sisteme cu autoorganizare, care dintre acestea este mai ordonat? Pe de altă parte, există vreo conexiune între complexitatea, ordinea și stabilitatea unui sistem cu autoorganizare? Ce principiu evoluționist guvernează comportarea sistemelor cu autoorganizare? Acestea sînt cîteva dintre întrebările care încă nu sînt rezolvate decît parțial, datorită comportării foarte diferite a sistemelor cu autoorganizare. Apariția ordinii departe de echilibrul termodinamic este o condiție necesară, dar comportarea sistemelor cu autoorganizare depinde de mecanismul intim al proceselor neliniare din interiorul acestora.

Deși foarte complexe, există cîteva lucrări care analizează aceste probleme.

Huberman și Hogg [99], pentru a caracteriza complexitatea unui sistem cu autoorganizare, au introdus o mărime fizică bazată pe diversitate.

Mansson [100] a investigat producția de entropie în sisteme chimice oscilante analizînd diferența între viteza de producere a entropiei pe traiectoria tip ciclu limită și cea corespunzătoare stării staționare instabile, cu ajutorul modelelor cu trei și patru specii intermediare. Autorul citat a găsit atît diferențe pozitive cît și negative.

Independent, în aceeași perioadă, Beldie, Bourceanu, Grosu și Moroșanu [101, 102] au studiat corelația dintre complexitatea, ordinea și stabilitatea structurală a sistemelor cu autoorganizare prin intermediul producției de entropie. În acest scop s-au luat în considerație cele patru sisteme cu autoorganizare analizate în subcapitolul 9.3 și s-a calculat entropia produsă pe o perioadă τ a oscilației tip ciclu limită, S_i^{τ}, și entropia în starea staționară instabilă în aceeași perioadă, $S_{i,st}^{\tau}$.

Integrînd expresia producției de entropie pentru unitatea de timp și de volum (2.45):

$$P = \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho}$$

pe perioada τ a oscilației se obține entropia produsă în această perioadă:

$$S_i^{\tau} = \int_0^{\tau} P(t)\,\mathrm{d}t = \int_0^{\tau} \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho}\,\mathrm{d}t \tag{9.20}$$

în care, J_{ρ} reprezintă fluxul dat de diferența dintre viteza reacției directe și inverse (v. 3.3):

$$J_{\rho} = v_{\rho}^{+} - v_{\rho}^{-} = k_{\rho}^{+} \prod (c_{Ri})^{\nu_i} - k_{\rho}^{-} \prod (c_{Pi})^{\nu_i} \tag{9.21}$$

iar X_{ρ} este forța termodinamică care are expresia:

$$X_{\rho} = \mathcal{A}_{\rho}/T \tag{9.22}$$

Pe de altă parte, afinitatea reacției ρ, $\mathcal{A}_{\rho}$, este:

$$\mathcal{A}_{\rho} = RT \ln (v_{\rho}^{+}/v_{\rho}^{-}) \tag{9.23}$$

de unde

$$X_{\rho} = R \ln (v_{\rho}^{+}/v_{\rho}^{-}) \tag{9.24}$$

Introducînd (9.21) și (9.24) în (9.20) se obține expresia entropiei produse pe o traiectorie tip ciclu limită în uni-

tatea de volum :

$$S_i^\tau = R \int_0^\tau [(v_\rho^+ - v_\rho^-) \ln (v_\rho^+ / v_\rho^-)] \, dt \qquad (9.25)$$

Prin integrarea numerică a sistemelor de ecuații diferențiale $(H \cdot DE)$, $(E_1 \cdot DE)$, $(E_2 \cdot DE)$ și $(E_3 \cdot DE)$ (v. 9.3) care descriu evoluția temporală se obțin concentrațiile x_i ale speciilor intermediare X_i în fiecare moment al perioadei de oscilație.

Înlocuind concentrațiile x_i, constantele de viteză directe și inverse și perioada de oscilație, τ, cu ajutorul ecuației (9.25) se obține entropia produsă pe o traiectorie, S^τ. Datele obținute sînt trecute în tabelul 9.1.

Din analiza acestor rezultate se obțin cîteva concluzii importante, cel puțin pentru clasa de sisteme cu autoorganizare studiate.

1. Entropia produsă pe o traiectorie tip ciclu limită, S_i^τ, este mai mare decît entropia produsă în starea staționară instabilă în aceeași perioadă, $S_{i,st}^\tau$, pentru fiecare sistem studiat (v. tabelul 9.1). De menționat că, nu în orice moment, t, producția de entropie, P, de pe ciclul limită este mai mare decît în starea staționară, așa cum se observă din figura 9.5.

2. Diferența, $\Delta_i S^\tau = S_i^\tau - S_{i'}^\tau$, $st' > 0$, crește o dată cu creșterea complexității sistemelor cu autoorganizare. Deci, în cazul unui sistem cu autoorganizare cu cît este mai complex cu atît această diferență $\Delta_i S^\tau$ este mai mare.

3. Dacă pe traiectoria tip ciclu limită, deci în stare ordonată, sistemele studiate produc mai multă entropie în perioada τ decît ar produce în aceeași perioadă în starea staționară instabilă și caracterizată de dezordine, atunci diferența $\Delta_i S^\tau$ ar constitui o mărime termodinamică care să caracterizeze gradul de ordine a sistemelor cu autoorganizare, și anume cu cît $\Delta_i S^\tau$ este mai pozitiv, cu atît gradul de ordine a sistemului respectiv este mai mare. Dar această diferență, $\Delta_i S^\tau$, în acord cu concluzia a doua, crește cu complexitatea sistemului.

4. Un sistem cu cît este mai complex cu atît este mai ordonat.

Noi am găsit și un alt paralelism între complexitate și ordine. Într-adevăr, să considerăm două sisteme cu autoorganizare, avînd K_1 și respectiv K_2 concentrații

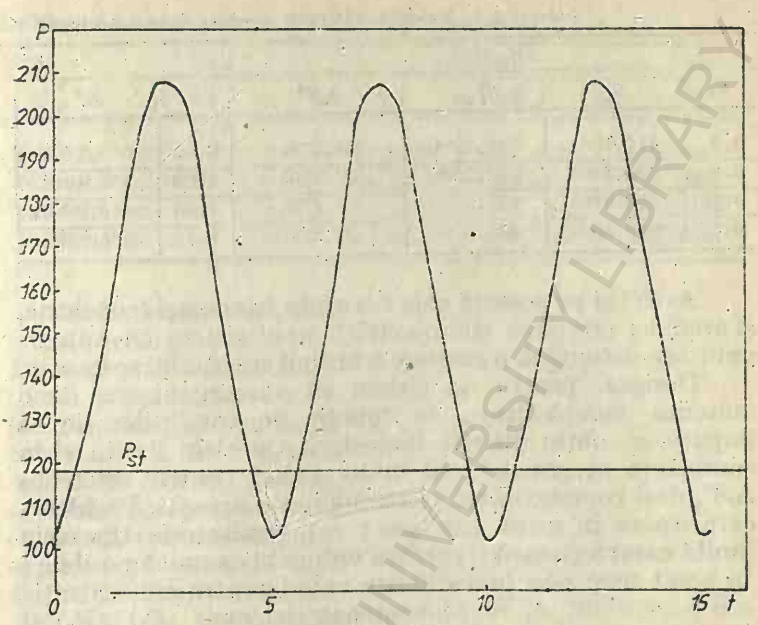


Fig. 9.5.

care caracterizează tot atitea specii intermediare din cele două sisteme. Dependența de timp a concentrațiilor pentru cele două sisteme poate fi scrisă :

$$x_{(i)}^{1} = x_i^{(1)}(t); \quad i = 1, \ldots, K_1 \tag{9.26}$$

$$x_i^{(2)} = x_i^{(2)}(t); \quad i = 1, \ldots, K_2 \tag{9.27}$$

Relațiile (9.26) și (9.27) definesc două traiectorii închise într-un spațiu cu K_1, respectiv K_2 variabile.

Dacă se cunoaște o concentrație, de exemplu la primul sistem, atunci se cunosc și celelalte $K-1$ concentrații folosind (9.26). Astfel, raportul între numărul de concentrații dependente și numărul total de concentrații poate fi o măsură a ordinii relative. Deci, noi am definit coeficientul

$$\eta_1 = (K_1 - 1)/K_1 \tag{9.28}$$

ca un coeficient de ordine. Dacă $K_1 > K_2$, atunci

$$\eta_1 > \eta_2 = (K_2 - 1)/K_2 \tag{9.29}$$

– *Tabelul 9.2.* Valorile entropiei produse într-o perioadă τ

$(E_1.DE)$				$(E_2.$	
A_1	S_i^τ	$S_{i\,st}^\tau$	$\Delta_i S^\tau$	A_1	S_i^τ
0,5	411,1042	354,7260	56,3782	0,75	500,1426
0,6	444,7063	372,2560	72,4503	1,00	583,1010
0,75	503,3160	424,6373	78,6786	1,25	646,0958
0,85	543,5996	485,3754	58,2241	1,50	688,2292

Astfel și pe această cale s-a ajuns la aceeași concluzie, și anume: creșterea complexității unui sistem cu autoorganizare determină o creștere a ordinii sistemului respectiv.

Desigur, pentru un sistem cu autoorganizare de o anumită complexitate, în funcție de condițiile limită impuse, se obțin diferite traiectorii tip ciclu limită și în consecință se găsesc mai multe valori pentru diferența $\Delta_i S^\tau$, deși complexitatea sistemului este aceeași. Problema care apare în acest caz este: care traiectorie tip ciclu limită caracterizează structura ordonată ca unică posibilă? În acest scop s-au luat diferite valori pentru concentrația componentului A_1 ce alimentează sistemele (E_1), (E_2) și (E_3) și s-au calculat atît S_i^τ cît și $S_{i\,st}^\tau$. Din tabelul 9.2 se observă că diferența $\Delta_i S^\tau$ crește cu creșterea concentrației componentului A_1, atingînd un maxim, după care scade. În acest caz, se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_i S^\tau)}{\mathrm{d}\,A_1} = 0 \quad (\text{pentru } A = A_1^*) \tag{9.30}$$

De aici rezultă că un sistem cu autoorganizare de o anumită complexitate poate atinge un grad înalt de ordine numai pentru o anumită valoare a concentrației compușilor care alimentează sistemele cu autoorganizare.

Luînd în considerație (9.30) rezultă că există o valoare A_1^* pentru care $\Delta_i S^\tau$ este maximă.

Am definit coeficientul stabilității structurale astfel:

$$\eta' = 1 - \left| \frac{A_1^*}{\Delta_i S_{(A_1^*)}} \cdot \frac{\mathrm{d}(\Delta_i S^\tau)}{\mathrm{d}\,A_1} \right| \tag{9.31}$$

Acest coeficient, η', indică deci că stabilitatea structurală a unui sistem cu autoorganizare este maximă atunci cînd $\Delta_i S^\tau$ este maximă (fig. 9.6).

$DE)$		$(E_3.DE)$			
$S^{\tau}_{i\,st}$	$\Delta_i S^{\tau}$	A_1	S^{τ}_{i}	$S^{\tau}_{i,st}$	$\Delta_i S^{\tau}$
411,3279	88,8146	0,75	657,6537	503,3839	154,2697
461,0085	122,0925	1	790,9914	598,4104	182,5809
519,0592	127,0365	1,25	931,2508	723,4409	207,8099
584,6788	103,5504	1,50	1042,6198	879,3494	163,2703

Sintetizînd, s-ar putea spune: complexitatea, ordinea și stabilitatea structurală a sistemelor cu autoorganizare ar putea fi caracterizată de mărimea $\Delta_i S^{\tau} > 0$. Totuși, Mänsön, așa cum am spus, a arătat că există sisteme cu autoorganizare pentru care $\Delta_i S^{\tau} < 0$. Deci, mărimea $\Delta_i S^{\tau} > 0$ nu are o valabilitate generală. Rezultă că sînt clase de sisteme cu autoorganizare pentru care $\Delta_i S^{\tau} > 0$ iar altele pentru care $\Delta_i S^{\tau} < 0$. Într-adevăr, trebuie să observăm că se pot compara sistemele cu autoorganizare între ele numai dacă fac parte din aceeași clasă. De exemplu sistemele studiate de noi, (H), (E_1), (E_2) și (E_3), putem spune că fac parte din aceeași clasă, deoarece sînt obținute unele din altele și, mai mult, constantele de viteză ale reacțiilor dintre aceleași specii, în sistemele respective, sînt egale. În acest caz, s-a găsit că entropia produsă pe o traiectorie tip ciclu limită, S^{τ}_i, sau producția de entropie medie, P, crește o dată cu creșterea complexității sistemelor.

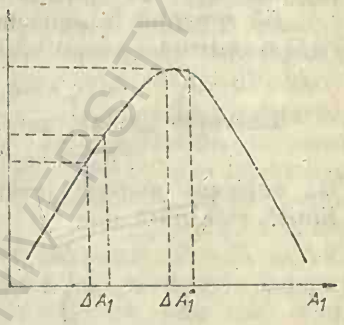


Fig. 9.6.

Fiecare sistem cu autoorganizare evoluează pe o traiectorie tip ciclu limită proprie. Două sisteme diferite ca grad de complexitate, din aceeași clasă, supuse la aceleași constrîngeri, vor evolua pe traiectorii diferite. În acest caz, traiectoriile proprii pe care evoluează cele două sisteme cu autoorganizare depind de însăși structura internă a sistemelor, deoarece mediul le-a oferit aceleași condiții. Două sisteme identice ca structură internă, supuse la gradienți

diferiți din partea mediului, de asemenea, evoluează pe traiectorii diferite. De data aceasta mediul nu le-a oferit aceleași condiții, aceleași șanse.

Dacă, într-adevăr, evoluția speciilor biologice s-a desfășurat de la cele mai simple la cele mai complexe, prin tranziții de la o specie la alta, atunci speciile biologice fac parte din aceeași clasă a sistemelor cu autoorganizare și conform rezultatelor numerice de mai sus cu cît specia este mai complexă, mai evoluată, cu atît entropia produsă, S_i^τ, este mai mare.

Să revenim la ecuația (2.11) care redă variația globală a entropiei ansamblului (sistem și mediu):

$$\mathrm{d}S_g = \mathrm{d}_i S + \mathrm{d}_i S_m > 0$$

Entropia globală produsă în unitatea de timp este:

$$\mathrm{d}S_g/\mathrm{d}t = \mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t + \mathrm{d}_i S_m/\mathrm{d}t > 0 \qquad (9.32)$$

iar entropia globală produsă pe o traiectorie tip ciclu limită este dată de:

$$S_g = \int_0^\tau \mathrm{d}S_g = S_i^\tau + S_{im}^\tau > 0 \qquad (9.33)$$

Luînd în considerare (9.33) și concluzia *2* conform căreia S_i^τ crește cu creșterea complexității, rezultă că entropia globală, S_g^τ, produsă de sistem și mediul său înconjurător crește cu creșterea complexității sistemelor cu autoorganizare. Să observăm că, în cazul sistemelor cu autoorganizare, se poate calcula doar creșterea entropiei ansamblului (sistem și mediu) care ar putea fi considerat ca un sistem izolat. Cum ansamblul, sistem și mediu, nu este izolat, inegalitatea (9.32) indică o creștere continuă a entropiei în timp. Putem deci afirma că evoluția sistemelor cu autoorganizare de la cele mai simple la cele mai complexe este în acord cu principiul al II-lea al termodinamicii (al entropiei). Deci, *evoluția sistemelor biologice și-a ales calea complexității, deoarece aceasta corespunde la o creare de entropie din ce în ce mai mare. Evoluția sistemelor cu autoorganizare, de la cele mai simple la cele mai complexe, apare ca o necesitate. Fluctuațiile (mutațiile) care sînt responsabile de tranziția de la un sistem mai puțin complex la altul mai complex reprezintă elementul aleatoriu, partea hazardului. Așa cum arată Prigogine „Hazardul și necesitatea au cooperat în loc să se opună"* [103].

10. INSTABILITATEA BÉNARD

10.1. TEORIA INSTABILITĂȚII BÉNARD

Convecția este fenomenul de apariție a mișcării ordonate a moleculelor în fluide supuse unei încălziri neomogene. Acest fenomen este, poate, cel mai convingător exemplu de autoorganizare, de apariție a ordinii din haos.

Mai întîi vom analiza, din punct de vedere calitativ, condiția de apariție a convecției. Să considerăm un strat orizontal de lichid de înălțime H a cărei parte inferioară este menținută la temperatura constantă T_1, iar cea superioară la temperatura constantă T_2, cu $T_1 > T_2$. Pentru o valoare mică a diferenței de temperatură, $T_1 - T_2 = \Delta T$, transportul de căldură se face prin termoconducție; moleculele mai fierbinți se ciocnesc cu cele mai reci, transferîndu-le acestora surplusul de energie cinetică. Deși densitatea fluidului în partea superioară este mai mare decît în cea inferioară nu se realizează o mișcare macroscopică, de ansamblu. Cînd diferența de temperatură depășește o anumită valoare critică (care depinde de înălțimea stratului) transportul de căldură nu se mai realizează prin termoconducție ci prin convecție. Dacă, în primul caz, transportul de căldură se realizează numai prin ciocniri moleculare (mișcare haotică), în cazul al doilea, sistemul face o tranziție la o stare ordonată, în care o parte din energia termică este înglobată într-un flux macroscopic dirijat, ordonat, care reprezintă, desigur, un fenomen înalt cooperativ din punct de vedere molecular [56].

De subliniat că mici curenți de convecție apar continuu, ca fluctuații, dar, sub o anumită valoare critică a gradientului de temperatură, aceste fluctuații regresează. Dincolo de valoarea critică, fluctuațiile se amplifică și dau naștere la un curent macroscopic ordonat. Apare o ordine nouă care se menține numai prin consum de energie din mediul exterior. *Este ordinea prin fluctuații* [56].

Să găsim condiția de instabilitate Bénard.

Datorită diferenței de temperatură, dintre partea de jos și partea de sus a stratului, într-o primă aproximație, temperatura și densitatea lichidului se modifică cu înălțimea H a stratului, conform ecuațiilor :

$$T_{(z)} = T_1 - (\Delta T/H) \cdot Z; \quad \rho(z) = \rho_1[1 + \gamma(\Delta T/H) \cdot Z] \tag{10.1}$$

unde : ρ_1 — densitatea lichidului la partea inferioară ($z = 0$); γ — coeficientul de dilatare în volum al lichidului. Din (10.1) se poate observa că mărind ΔT crește neomogenitatea atît în ceea ce privește temperatura cît și densitatea. Tocmai această neomogenitate va determina apariția instabilității, a tranziției de la starea de haos la starea ordonată; lichidul de la partea de jos, mai ușor, va tinde să urce provocînd o mișcare de ansamblu a lichidului. La prima vedere poate părea straniu că o astfel de mișcare nu apare chiar pentru gradienți oricît de mici. Se știe că un corp solid scufundat într-un lichid de o anumită densitate, corespunzătoare unei temperaturi mai ridicate, va începe să urce de îndată ce densitatea lichidului devine mai mare decît densitatea corpului. (Densitatea crește cu scăderea temperaturii). Pentru găsirea condiției de apariție a instabilității trebuie să se facă un bilanț energetic. În acest scop se analizează mișcarea unui volum de lichid (de exemplu a unei sfere de rază r) care urcă cu viteza v. Pentru a simplifica raționamentul se consideră că volumul și densitatea sferei nu se modifică în timpul urcării. Timpul cît temperatura sferei rămîne constantă, implicit densitatea, este τ. Sfera urcă de la nivelul z la nivelul $z + \Delta h$ cu $\Delta h = v\tau$. Locul acesteia este luat de o altă sferă de densitate mai mare, care coboară de la nivelul $z + \Delta h$ la nivelul z. Datorită acestui schimb, luînd în considerație ecuația (10.1), energia potențială gravitațională se modifică cu :

$$\Delta W_g = [\rho(z) - \rho(z + \Delta h)](4\pi r^3/3) \cdot g\Delta h = -$$
$$- \rho_1\gamma(\Delta T/H) \cdot \Delta h \ (4\pi r^3/3)g \cdot \Delta h \tag{10.2}$$

Semnul minus din egalitatea a doua indică o micșorare a energiei potențiale și deci o astfel de mișcare este favorabilă avînd în vedere tendința de evoluție a sistemelor

către o valoare minimă a energiei potențiale. Trebuie să se ia în considerație și căldura care apare datorită forțelor de viscozitate. Lucrul mecanic al forței de frecare, $F_f = 6\,\pi\eta r v$, care se transformă în căldură pe distanța Δh, este :

$$\Delta W_f = 6\pi\eta r v \Delta h \tag{10.3}$$

unde : η — coeficientul de viscozitate dinamică ; r — raza sferei ; v — viteza de deplasare.

Variația totală a energiei va fi :

$$\Delta W = \Delta W_f + \Delta W_q \tag{10.4}$$

În continuare se evaluează timpul τ. Acesta este egal cu timpul cît căldura

$$\Delta Q = (4\pi r^3/3)\rho c \Delta T \tag{10.5}$$

trece de la sfera caldă la mediu. În ecuația (10.5), c reprezintă căldura specifică. Luînd în considerație expresia fluxului de căldură, $\Delta q = \varkappa(\Delta T/r)$ dată de legea lui Fourier, ΔQ se mai poate scrie : $\Delta Q = \Delta q\, 4\pi\, r^2\tau$. Introducînd această expresie în ecuația (10.5), pentru τ, se obține :

$$\tau = (r^2/3) \cdot (\rho c/\varkappa) = (r^2/3)/\chi \tag{10.6}$$

unde : $\chi = \varkappa/(\rho c)$ este coeficientul de difuzie a temperaturii, iar $\varkappa$ este coeficientul de termoconductivitate.

Înlocuind Δh și τ în ecuația (10.4) se găsește :

$$\Delta W = (6\pi\eta r^3/\chi)\,\{1-[(2\gamma\Delta T H g)/(27\chi\nu)]\}v^2 \tag{10.7}$$

în care, $\nu = \eta/\rho$ este coeficientul de viscozitate cinematică al lichidului.

Condiția de instabilitate este $\Delta W < 0$, adică :

$$\frac{\Delta T}{H}\,\frac{\gamma q\, \Pi^4}{\chi\nu} \cdot \frac{2}{27} > 1 \tag{10.8}$$

care definește o valoare critică pentru gradientul $(\Delta T/H)$.

Expresia obținută nu este exactă, avînd în vedere simplitatea raționamentului, însă pune în evidență mărimile fizice de care depinde valoarea critică [104]. Astfel, se

poate spune că instabilitatea apare la acel gradient minim al temperaturii la care se poate menține un bilanț staționar între energia cinetică disipată prin viscozitate și energia obținută datorită forței ascensionale [105]. De asemenea, instabilitatea apare ca rezultat al competiției dintre două tendințe opuse; *efectele disipative care conduc la o stabilitate prin mărirea dezordinii și efectele convective care conduc la o destabilizare în urma căreia sistemul face tranziția spre o stare ordonată*. În acest caz, condiția termodinamică a stabilității dată de producția excesului de entropie este [24]:

$$\delta_x P = (Ra)^{-1} \{\text{Diss}\} - \{\text{Conv.}\} \qquad (10.9)$$

În ecuația (10.9), Ra reprezintă numărului lui Rayleigh (v. mai jos).

10.2. CELULE BÉNARD

Tratarea riguroasă a instabilității Bénard se poate face apelînd la ecuațiile hidrodinamicii fluidelor incompresibile vîscoase [106]. Mișcarea unui fluid incompresibil vîscos (div. $v = 0$) este descrisă de ecuația Navier-Stokes [106]:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v}\Delta\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\text{grad}\ p + \left(1 + \frac{\delta\rho}{\rho_1}\right)\vec{F} + \nu\Delta\vec{v} \qquad (10.10)$$

unde: p — presiunea scalară; $\vec{F}(0,0,-g)$; ν — coeficientul de viscozitate cinematică; $\vec{v}$ — viteza fluidului; $\delta\rho = -\rho_1\gamma\ (T - T_1)$, în care ρ_1 și T_1 sînt densitatea și temperatura la partea inferioară a stratului de lichid.

Variația în timp și spațiu a temperaturii este dată de ecuația de propagare a căldurii:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}\ \nabla T = \chi\nabla^2 T \qquad (10.11)$$

Dacă stratul de fluid este în repaus ($\vec{v} = 0$), iar gradientul de temperatură este $\beta = (\Delta T/H)$, adică $T =$

$= T_1 - \beta z$, atunci soluția staționară a ecuațiilor (10.10) și (10.11) este :

$$\vec{v} = 0\,;\ T_{(z)} = T_1 - \beta z \tag{10.12}$$

În continuare se analizează comportarea spațială și temporală a perturbațiilor în raport cu starea staționară a temperaturii, Θ, a presiunii, δp, și a vitezei $\vec{u}$. Pentru aceasta în ecuațiile (10.10) și (10.11) se fac înlocuirile $T = T_1 - \beta z + \Theta$, $p = p_0 + \delta p$ și $\vec{v} = 0 + \vec{u}$. În acest caz se obțin ecuațiile :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\operatorname{grad}\left(\frac{\delta p}{\rho}\right) + g\,\Theta\,\gamma\vec{l}_z + \nu\nabla^2\vec{u} \tag{10.13}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \beta u_z + \chi\nabla^2\Theta \tag{10.14}$$

Aplicînd operatorul rot ecuației (10.13), se obține :

$$\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\vec{u} = g\,\gamma\operatorname{rot}(\Theta\,\vec{l}_z) + \nu\nabla^2\operatorname{rot}\vec{u} \tag{10.15}$$

deoarece rot grad = 0. Dacă se mai aplică încă o dată operatorul rot ecuației (10.15) și considerînd doar ecuația corespunzătoare componentei $u_z = w$ se obține :

$$\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2 w = g\gamma\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Theta}{\partial y^2}\right) + \nu\nabla^2\nabla^2 w \tag{10.16}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \beta w + \chi\nabla^2\Theta \tag{10.17}$$

Condițiile la limită pentru mărimile w și Θ sînt :

$$\Theta = 0 \text{ și } w = 0 \text{ pentru } Z = 0 \text{ și } Z = H \tag{10.18}$$

deoarece temperatura este menținută constantă și nu există flux de substanță. Derivata în raport cu Z a mărimii w pe suprafață ia valori care depind de natura suprafeței (rigidă sau liberă). Astfel, pentru suprafața liberă [105, 106]

$$\delta^2 w/\delta t^2 = 0 \tag{10.19}$$

iar pentru suprafaţa rigidă:

$$\partial w/\partial z = 0 \tag{10.20}$$

Ecuaţiile (10.16) şi (10.17), cu condiţiile la limită din (10.18), pot fi rezolvate presupunînd soluţiile sub forma modurilor normale:

$$w = W(z) \exp [ik_x x + ik_y y + \omega t] \tag{10.21}$$

$$\Theta = \theta(z) \exp [ik_x x + ik_y y + \omega t] \tag{10.22}$$

Înlocuind ecuaţiile (10.21) şi (10.22) în ecuaţiile (10.16) şi (10.17) se obţine:

$$\omega \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - k^2 \right) W = - g\gamma k^2 \theta(z) + \nu \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - k^2 \right)^2 W \tag{10.23}$$

$$\omega \theta = \beta W + \chi \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - k^2 \right) \theta(z) \tag{10.24}$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 \tag{10.25}$$

În acest caz, condiţiile la limită devin:

$$W = \theta = 0; \quad \partial W/\partial z = 0 \quad \text{pentru suprafeţe rigide} \tag{10.26}$$

$$W = \theta = 0; \quad \partial^2 W/\partial z^2 = 0 \quad \text{pentru suprafeţe libere} \tag{10.27}$$

Soluţiile (10.21) şi (10.22) sînt stabile pentru $\omega < 0$ şi instabile pentru $\omega > 0$. Pentru $\omega = 0$ sistemul face tranziţia de la stabilitate la instabilitate. Dacă în ecuaţiile (10.23) şi (10.24) se ia $\omega = 0$ se obţine:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - k^2 \right)^3 W = - (\mathrm{Ra}) \frac{k^2}{H^4} W \tag{10.28}$$

cu condiţia la limită:

$$W = 0; \quad \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - k^2 \right)^2 W = 0 \quad \text{pentru } z = 0 \text{ şi } z = Z \tag{10.29}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} W = 0 \quad \text{pe frontieră rigidă} \qquad (10.30,a)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}z^2} = 0 \quad \text{pe frontieră liberă} \qquad (10.30,b)$$

În ecuația (10.28),

$$\mathrm{Ra} = \frac{g\gamma\beta H^4}{\chi\nu} \qquad (10.31)$$

se numește numărul lui Rayleigh și este adimensional.

Ecuația (10.28) este o ecuație diferențială ordinară, cu coeficienți constanți și deci soluția sa este de forma $W = A \exp(qz/H)$. Ecuația caracteristică pentru q este:

$$(q^2 - a^2)^3 = -(\mathrm{Ra})a^2 \qquad (10.32)$$

cu soluțiile:

$$q_{1,2} = +ir_0; \quad q_{3,4} = \pm r; \quad q_{5,6} = \pm r^*$$

unde:

$$r_0 = a\sqrt{\xi - 1}; \quad r = a\sqrt{1 + \xi\ (1 + i\sqrt{3})/2}; \quad \xi^3 a^6 = (\mathrm{Ra})a^2; \quad a = kH \qquad (10.33)$$

Soluția generală a ecuației (10.28) este de forma:

$$W = \sum_{k=1}^{6} A_k \exp(q_k z/H) \qquad (10.34)$$

Pentru o frontieră liberă condițiile (10.29) și (10.30,b) impun:

$r_0 = n\pi$ și $A_3 = A_4 = A_5 = A_6 = 0$. Cu acestea în loc de ecuația (10.34) se obține expresia $W = A \sin(n\pi z/H)$. Din (10.33) se găsește:

$$n^2\pi^2 = r_0^2 = a^2(\xi - 1) = \sqrt[3]{a^2\,(\mathrm{Ra})} - a^2$$

$$\mathrm{Ra} = (n^2\pi^2 + a^2)^3/a^2 \qquad (10.35)$$

Cea mai mică valoare pentru Ra se obține pentru $n = 1$. Valoarea critică (minimă) pentru Ra se găsește anulînd derivata expresiei (10.35) [25]:

$$(\mathrm{Ra})_{cr} = \frac{27}{4}\pi^4 = 657{,}5 \qquad (10.36)$$

pentru $a = \pi/\sqrt{2}$; $kH = \pi/\sqrt{2}$ și lungimea de undă $\lambda = 2\pi/k = 2^{3/2} \cdot H$

Expresia (10.36) exprimă faptul că pentru gradienți de temperatură pentru care $\mathrm{Ra} < (\mathrm{Ra})_{cr}$ (deci pentru gradienți mici de temperatură) nu apare convecția. De îndată ce Ra depășește valoarea critică apare convecția; mai întîi lichidul se autoorganizează sub forma unor prisme hexagonale pe axa cărora lichidul coboară, iar pe fețele laterale lichidul urcă [107] (fig. 10.1). Dacă gradientul de temperatură crește în continuare atunci stratul de lichid ia forma unor rulouri (fig. 10.2).

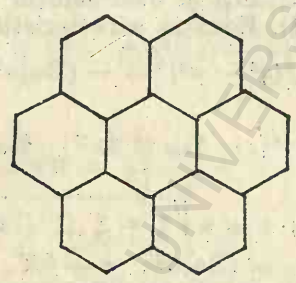


Fig. 10.1.

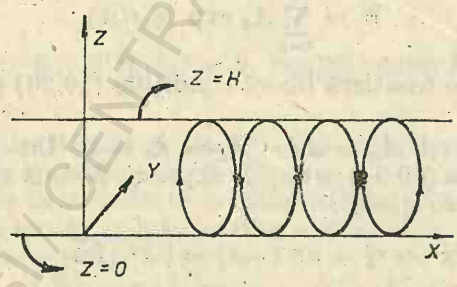


Fig. 10.2.

Să justificăm forma din figura (10.2). În ecuația (10.21) se ia $k_Y = 0$ și astfel pentru amplitudinea mărimii respective rezultă expresia:

$$u_z = A \sin(n\pi z/H) \sin kx \qquad (10.37)$$

Luînd $k_y = 0$ rezultă că mişcarea nu depinde de coordonata y. În aceste condiţii în relaţia care exprimă incompresibilitatea fluidului

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \qquad (10.38)$$

al doilea termen este nul. Înlocuind (10.37) în (10.38) se obţine :

$$u_x = A \frac{n\pi}{kH} \cos \frac{n\pi z}{H} \cos kx$$

Pentru a găsi forma liniilor de curent se integrează sistemul

$$\frac{\mathrm{d}x}{u_x} = \frac{\mathrm{d}z}{u_z} = \mathrm{d}t \qquad (10.39)$$

care conduce la soluţia :

$$\sin \frac{n\pi z}{H} \cos kx = const. \qquad (10.40)$$

Reprezentarea grafică a curbelor pentru diferite valori ale constantei din ecuaţia (10.40) are forma celor din figura 10.2.

În relaţia (10.21), componentele k_x şi k_y ale vectorului de undă pot fi arbitrare. Alegînd soluţia care să aibă trei vectori de undă ce fac între ei un unghi de 60° se poate construi o soluţie de forma :

$$u_z = w_{(z)} \cdot \left[\cos k \left(\frac{\sqrt{3}}{2} x + \frac{y}{2} \right) + \cos k \left(\frac{\sqrt{3}}{2} x - \frac{y}{2} \right) + \right.$$
$$\left. + \cos ky \right] \qquad (10.41)$$

Să observăm că o astfel de soluţie este invariantă la rotaţii de $\pm 60°$, $\pm 120°$. O analiză analogă arată că liniile de curent ale fluidului sînt astfel încît pe axa prismei hexagonale fluidul are un sens de mişcare [$u_z = w\ (z)$] iar pe laturile hexagonului (cu vectorul de undă definit de

$kH = \pi/\sqrt{2})\ u_z = -\ w\ (z)/3$. Astfel, dacă pe axa prismei lichidul urcă, pe fețele laterale acesta coboară. Se demonstrează că pentru valori ale numărului Ra mai mari decît valoarea critică sînt mai probabile soluțiile de forma (10.41).

De menționat că ecuațiile (10.16) și (10.17) au fost studiate și de meteorologi [108, 109]. Dacă în loc să se caute soluția sub forma unei serii, ne limităm doar la trei termeni:

$$\frac{a}{(1+a^2)\chi}\, w = \sqrt{2}\, X(t)\, \sin\frac{\pi a x}{H} \sin\frac{\pi z}{H} \qquad (10.42)$$

$$\pi \frac{\mathrm{Ra}}{(\mathrm{Ra})_{cr}} \cdot \frac{1}{\Delta T}\, \Theta = \sqrt{2}\, Y(t) \cos\frac{\pi a x}{H} \sin\frac{\pi z}{H} -$$

$$- Z(t)\, \sin\frac{2\pi z}{H}$$

atunci în loc de ecuațiile (10.16) și (10.17) se obține sistemul

$$\dot{X} = -\sigma X + \sigma Y$$

$$\dot{Y} = -XZ + rX - Y \qquad (10.43)$$

$$\dot{Z} = XY - bZ$$

În ecuația (10.42), $X(t)$ este amplitudinea mișcării de convecție; $Y(t)$ — diferența de temperatură între curenții care urcă și cei care coboară; $Z(t)$ — abaterea temperaturii de la liniaritate. În relațiile (10.43), $\sigma = \nu/\chi$; $r = \mathrm{Ra}/(\mathrm{Ra})_{cr}$, $b = 4/(1+a^2)$ sînt parametrii adimensionali.

Derivata în (10.43) s-a făcut în raport cu timpul adimensional:

$$t' = \pi^2\, (1+a^2)\chi t/H \qquad (10.44)$$

Sistemul (10.43) este binecunoscutul sistem al lui Lorenz, care a fost studiat în peste 50 lucrări pînă în 1980 [1,110]. Studiul acestui sistem a dus la introducerea noțiunii de atractor straniu (studiat în cap. 1).

Iată cum același fenomen de convecție a contribuit la generalizarea termodinamicii proceselor în neechilibru (Glansdorff și Prigogine, 1971) pe de-o parte și la îmbogățirea noțiunilor de mecanică prin studiul sistemelor Lorenz.

BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIE

1. Lichtenberg, A., Lieberman, M., *Regular and Stochastic Motion*, N. Y. Springer—Verlag, 1983.
2. Ignat, M., *Termodinamica și fizica statistică*, Iași, 1971.
3. Gherman, O., Saliu, L., *Fizică statistică*, Ed. Tehnică, București, 1976.
4. Prigogine, I. Stengers, I. *Noua Alianță*, Ed. Politică, București, 1984.
5. Grosu, I., Ursu, D., *European Journal of Physics*, **7**, 1986, 91.
6. Tomita, K., *Progress of Theoretical Phys., Suppl.*, **79**, 1984.
7. Beckert, S., Schock, U., Schulz, C., Weidlich, T., Kaiser F., *Phys. Lecters* **107 A**, 1985, 347
8. Jackson, E.A., *Perspectives of Nonlinear Dynamics*, *IPPJ*—723, Nagoya, Japan.
9. Barbu, V., *Ecuații diferențiale*, Ed. Junimea, Iași, 1985.
10. Moroșanu Gh., *Ecuații neliniare de evoluție și aplicații*, Ed. Academiei, București, 1986.
11. Baker, G.L., *American Journal of Physics*, **54**, 1986, 704.
12. Bărbulescu, N., Tițeica, R., Bârcă—Gălățanu, D., Spînulescu, I., Georgescu, L., *Fizica* vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București 1972.
13. Smalle, S., *Annals of the N.Y. Acad. of Sciences*, **357**, 1980, 260.
14. Andrew, K., *American J. of. Physics*, **52**, 1984, 492.
15. Yeremin, E.N., *Fundamentals of Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow, 1981.
16. Prigogine, I., Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longmans, 1962
17. Bourcenu, G., Maftei Gh., Chiriță S., *St. Cerc. Fiz.*, **35**, 1983, 690.
18. Nicolis, G., Prigogine I., *Self-organization in Nonequilibrium Systems*, New York, N.Y. Wiley-Interscience, 1977.
19. Schrödinger, E., *Ce este viața — Spirit și materie*, Ed. Politică, București, 1980.
20. Guminski, K. *Termodinamica proceselor ireversibile*, Ed. Academiei, București, 1964.
21. Vilcu, R. *Termodinamică Chimică*, Ed. Tehnică, București, 1975.
22. Prigogine, I., *in Theoretical Physics Biology*, ed. by Marois M., Nort Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969.
23. Nicolis, G., Portnow, *J. Chem. Rev.*, **73**, 1973, 365.
24. Glausdorff, P., Prigogine, I., *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuation*, New York, N.Y., Wiley — Interscience, 1978.
25. Ebeling, W., *Struklurbildung bei Irreversiblen Prozessen*, Teubner Verlagsgesellaschaft, 1976.
26. Ross, J., Hunt, K.L., Hunt, P.M., *J. Chem. Phys.*, **33**, 2719 (1988).
27. Emanuel, N., Knorre, D., *Cinetique Chimique*, Edition Mir Moscou, 1975.
28. Procopiu Șt., *Termodinamica*, Iași, 1948.
29. Bourceanu, G., Beldie, C., Grosu I., Bourceanu, M., *Memoriile secțiilor științifice ale Academiei R.S.România.*, (inprint 1988).
30. Prigogine, I., Glansdorff, P., *Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.)*, **7**, 1973, 672.
31. Prigogine, I., *Bull. Acad., Roy. Belg. (Cl. Sci)*, **31**, 1945, 600.
32. Glansdorff, P., Prigogine I., *Physica*, **20**, 1954, 773.

33. Ross, J., Pugh, S., Schell, M., în *Proceedings of Chemical Reactivity in liquids Paris*, 1987. Ed. Plenum Publishings Corp. New—York, N.Y. 1988.
34. Mierlezarek, E.V., Turner, J.S., Leiter, D., Davis, L., *Am. J. Phys.*, **51**, 1983, 32.
35. Arrowsmith, D.K., Place, C.M., *Ordinary Differential Equations*, London, Chapman and Hall, 1982.
36. Kuromoto, *V.*, *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence*, Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984.
37. Haken, H., Z. Phys.B. — *Condensed Matter*, **61**, 1985, 329.
38. Tyson, J.J., *J. Chem. Phys.*, **62**, 1975, 1010.
39. Prigogine, I., Lefever, R., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1968, 1965.
40. Tomita, K., *Phys. Rep.*, **86**, 1982, 113.
41. Edelstein, B.B., *J. Theor. Biol.*, **29**, 1970, 57.
42. Lavenda, B.H., *Q. Rev. Biophys.*, **5**, 1972, 429.
43. Pacault, A., De Kepper, P., Hanusse, P., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **280**, seria B, 1975, 157.
44. Pacault, A., De Kepper, P., Hanusse, P., Rossi, A., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **281**, seria C, 1975 215
45. Schlögl, F., *Z. Physik*, **248**, 1971, 446.
46. Schlögl, F., *Z. Physik*, **253**, 1972, 147
47. Janssen, H.K., *Z. Physik*, **270**, 1974, 67.
48. Nitzan, A., Ortoleva, P., Deutch, J., Ross, J., *J. Chem. Phys.*, **61**, 1974, 1056.
49. Ross, J., Hunt, K.L.C., Hunt, P.M., 1987 (preprint).
50. Boissonade, J., *J. Chim. Phys.*, **73**, 1976, 540.
51. Boissonade, J., De Kepper, P., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1980, 501.
52. De Kepper, P., Boissonade, J., *J. Chem. Pkys.*, **75**, 1981, 189.
53. Epstein, I.R., în *Chemical Instabilities*, Editori G. Nicolis şi F. Baras, Ed. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Boston) Lancaster, 3 1983.
54. Bray, W.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1921, 1262.
55. Belousov, B.P., *Sb. Ref. Radiats. Med.*, Moscou.
56. Prigogine, I., Nicolis, G., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1967, 3542.
57. Prigogine, I., *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **9**, 1975, 443.
58. Prigogine, I., *Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.)*, **10**, 1972, 1189.
59. Prigogine, I., Nicolis, G., Babloyantz, A.; *Physics Today*, 11, 1972, 23.
60. Prigogine, I., Nicolis G., Babloyantz, A., *Physics Today*, 12, 1972, 38.
61. Zhabotinski, A.M., *Biofizica*, **9**, 1964, 306.
62. Zhabotinski, A.M., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **157**, 1964, 392.
63. Zhabotinski, A.M., *Oscillatory Processes in Biological and Chemical Systems (Science Publ)*, Moscow, 1967.
64. Zaikin A.N., Zhabotinski, A.M., *Natura*, **225**, 1970, 525.
65. Field, R.J., Körös, E. Noyes, R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1972, 1394.
66. Field, R.J., Körös E., Noyes, R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1972, 8649.
67. Field, R.J., Noyes, R.M., *Nature*, **237**, 1972, 390.
68. Field, R.J., Noyes, R.M., *J. Chem, Phys*, **60**, 1974, 1877.
69. Brigs, T.S., Rauscher, W.C., *J. Chem. Educ.*, **50**, 1973, 496.
70. Hess, B., Boiteaux, A., in *Regulatory functions of biological membranes*, New York, American Elsevier, 1968.
71. Clarke, B., *J. Chem. Phys.*, **58**, 1973, 5605.
72. Clarke, B., *J. Chem. Phys.*, **60**, 1974, 1481.
73. De Kepper, P., Epstein, I.R., Kustim, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1981 2133.

74. Orban, M., Dateo, C., De Kepper, P., Epstein, I.R., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1982, 5811.
75. Orban, M., De Kepper, P., Epstein, I.R., *J.Phys.Chem.*, **86**, 1982a, 431.
76. Orban M., De Kepper, P., Epstein, I.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1982, 2657.
77. Orban, M., Epstein, I.R., *J. Phys. Chem.*, **86**, 1982, 3902.
78. De Kepper, P., Epstein, I.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1982, 49.
79. Dateo, C., Orban, M., De Kepper, P., Epstein, I.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1982, 504.
80. Epstein, I.R., în *Non—Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, Eds. Vidal, C., Pacault, A., Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New—York, Tokio, 1984, 24.
81. Zhabotinski, A.M., în *Nonlinear Phenomena in Plasma Physics and Hydrodynamics*, Moscow, Mir, 1986.
82. Ortoleva, P., Ross, J., *J. Chem, Phys.*, **60**, 1974, 5090.
83. Tyson, J.J., Fife, P.C., *J. Chem. Phys.*, **73**, 1980, 2224.
84. Walgraef, D.,Dewell, G., Borskmans, P., *J.Chem. Phys.*, **78**, 1983, 3043.
85. Nicolis, G., Mansour, M.M., *Phys. Rev. A.*, **29**, 1984, 2845.
86. Bodet, J.M., Vidal C., Pacault, A., Argoul, F., în *Non-Equilibrium Dynamics Chemical Systems*, Eds. Vidal, C., Pacault, A., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984, 102.
87. Roux, J.C., Vidal, C., *Nouv. J. Chim.*, **3**, 1979, 247.
88. Eigen, M., *Naturwiss.*, **58**, 1971, 465.
89. Eigen, M., Schuster, P., *The Hypercycle. A Principle of Natural Self-Organization*, Springer, Berlin, 1979.
90. Eigen, M., Schuster, P., *J. Mol. Evol.*, **19**, 1982, 47.
91. Popper, K., *Logica cercetării*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.
92. Neniţescu, C.D., *Chimie organică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
93. Watson, J.D., *Biologia moleculară a genei*, Bucureşti, Ed. Ştiinţifică 1974.
94. Tyson, J.J., în *Some Mathematical Questions in Biology* (ed. Levin S.A.). Providence, Rhode Island, AMS Press, 1974.
95. Spiegelman, S., *Qurt. Rev. Biophys.*, **4**, 1971, 213.
96. Bourceanu G., Moroşanu, G., *J. Chem. Phys.*, **82**, 1985, 3685.
97. Hanusse, P., *C.R. Acad. Sci. Paris.*, Ser. C., **277**, 1973, 263.
98. Maftei, Gh., Bourceanu G., Chiriţă, S., Felea V., *St. Cerc. Fiz.*, **35**, 1983, 715.
99. Huberman, B.A., Hogg, T., *Physica*, **22** D, 1986, 378.
100. Mänsson, B.A.G., *Z. Naturforsch.*, **40** a, 1985, 877.
101. Bourceanu, G., Grosu, I., Moroşanu, G., lucrare nepublicată, 1986.
102. Beldie, C., Bourceanu, G., Grosu, I., în *Proceedings of Chemical Reactivity in liquids*, Paris, Ed. Plenum Publishings Corp N.Y., 1988.
103. Prigogine, I., *La Recherche*, **24**, 1972, 546.
104. Gorodeţkii, E.E., Esipov, V.S., *Kvant*, 9, 1985.
105. Chandrasekhar, S., *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford, 1951.
106. Landau, L., Lifchitz, E., *Mecanique des fluides*, Mir, Moscow, 1971.
107. Haken, N., *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 1975.
108. Saltzman, B., *J. Atmos, Sci.*, **19**, 1962, 329.
109. Lorenz. E., N. *J. Atmos. Sci.*, **20**, 1963, 130.
110. Georgescu, A., *Sinergetica, o nouă sinteză a ştiinţei*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.

CUPRINS

Introducere 3
1. **Reversibilitate şi ireversibilitate** 7
1.1. Fenomene mecanice 7
1.2. Fenomene termice 20
1.3. Ireversibilitatea proceselor macroscopice 25
1.4. Procese reversibile şi ireversibile în sisteme termodinamice 27
2. **Variaţia entropiei în sisteme termodinamice deschise** 34
2.1. Consideraţii calitative 34
2.2. Producţia de entropie 38
3. **Domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile** . . . 45
4. **Sisteme termodinamice izolate** 51
4.1. Echilibrul termodinamic 51
4.2. Stabilitatea echilibrului termodinamic 55
5. **Sisteme termodinamice închise şi deschise** 59
5.1. Teorema producţiei minime de entropie 59
5.2. Stabilitatea stării staţionare în domeniul liniar 64
5.3. Stabilitatea stării staţionare în domeniul neliniar 67
5.4. Ecuaţia disipaţiei Ross-Hunt-Hunt 72
6. **Evoluţia temporală a sistemelor chimice** 75
6.1. Ecuaţii cinetice 75
6.2. Studiul stabilităţii soluţiei stării staţionare a sistemelor de ecuaţii diferenţiale neliniare 78
6.3. Clasificarea proceselor chimice care determină instabilitatea stării staţionare 83
6.4. Oscilaţii periodice în sisteme cu stări staţionare multiple. Analiza prin diagrama Boissonade-De Kepper 87
7. **Modele oscilante simple** 94
7.1. Brusselatorul. 94
7.2. Modelul Lotka-Volterra. Oscilaţii conservative. 101
8. **Reacţii chimice oscilante reale** 104
8.1. Generalităţi 104
8.2. Reacţia Belousov-Zhabotinski (BZ) 107
8.2.1. Reacţia BZ într-un amestec perfect omogen 107
8.2.2. Reacţia BZ în sisteme neomogene 114
8.3. Reacţia Briggs-Rauscher (BR) 116
8.4. Studiul reacţiei BR prin diagrama Boissonade-De Kepper 120
9. **Evoluţia sistemelor cu autoorganizare de la cele mai simple la cele mai complexe** 124
9.1. Generalităţi 124
9.2. Evoluţia prebiotică prin hipercicluri. Teoria lui Eigen . . 126
9.3. Evoluţia sistemelor cu autoorganizare prin erori în replicarea ultimei specii din sistem 131
9.4. Aspecte termodinamice ale evoluţiei sistemelor cu autoorganizare 140
10. **Instabilitatea Bénard** 147
10.1. Teoria instabilităţii Bénard 147
10.2. Celule Bénard 150
Bibliografie 157